

# Van der Waals-terminierte Silizium (111) Oberflächen und Grenzflächen

---

Präparation, Morphologie und elektronische Eigenschaften

vom Fachbereich  
Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

von

**Rainer Fritsche**

aus Wiesbaden

August 2004

D17



Diese Arbeit sei gewidmet allen lieben Menschen, die mir in einer schweren Zeit zur Seite standen. Sie haben es mir ermöglicht, heute wieder ein glückliches Leben zu führen.

DANKE euch allen.

Abgabe der Arbeit: 17. August 2004  
Mündliche Prüfung: 22. Oktober 2004

Dekan: Professor Dr.-Ing. Hartmut Fueß

Referent: Professor Dr. rer. nat. Wolfram Jaegermann

Korreferent: Professor Dr.-Ing. Heinz von Seggern

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Grundlagen und experimentelle Voraussetzungen</b>	<b>3</b>
<b>1 Halbleiterepitaxie</b>	<b>5</b>
1.1 3D/3D-Epitaxie . . . . .	5
1.2 Van der Waals-Epitaxie . . . . .	7
1.2.1 Schichtgitter-Chalkogenide . . . . .	8
1.2.2 2D/2D-Epitaxie . . . . .	10
1.3 Quasi-Van der Waals-Epitaxie . . . . .	12
1.3.1 2D/3D-Epitaxie . . . . .	13
1.3.2 3D/2D-Epitaxie . . . . .	14
1.3.3 3D/2D/3D-Epitaxie . . . . .	15
<b>2 Struktur und Eigenschaften von Silizium (111)-Oberflächen</b>	<b>17</b>
2.1 Die Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche . . . . .	17
2.1.1 Struktur . . . . .	17
2.1.2 Elektronische Eigenschaften . . . . .	18
2.2 Die Si(111)7 × 7-Oberfläche . . . . .	19
2.2.1 Struktur . . . . .	19
2.2.2 Elektronische Eigenschaften . . . . .	21
2.3 Die Si(111):GaSe-Oberfläche . . . . .	22
2.3.1 Struktur . . . . .	22
2.3.2 Elektronische Eigenschaften . . . . .	24
<b>3 Halbleiter-Heterogrenzflächen</b>	<b>25</b>
3.1 Definitionen und Bezugsgrößen . . . . .	25
3.1.1 Oberflächenpotentiale . . . . .	25
3.1.2 Bandverbiegung . . . . .	26
3.1.3 Grenzflächendipolpotentiale . . . . .	27
3.2 Halbleiter/Metall-Grenzflächen . . . . .	28
3.2.1 Barrieren . . . . .	28
3.2.2 Das Schottky-Modell . . . . .	28
3.2.3 Fermi-Level-Pinning . . . . .	30
3.2.4 Metal Induced Gap States (MIGS) . . . . .	31
3.3 Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen . . . . .	31
3.3.1 Barrieren . . . . .	32
3.3.2 Das Anderson-Modell . . . . .	33

3.3.3	Modelle unter Berücksichtigung von Grenzflächendipolen und Ladungsneutralitätsniveaus . . . . .	34
3.4	Grenzflächen-“Engineering“ . . . . .	35
3.4.1	Modifikation von Barrierenhöhen . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Experimentelle Vorgehensweise</b>	<b>37</b>
4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	37
4.2	Oberflächenpräparation . . . . .	37
4.2.1	Verwendete Silizium-Substrate . . . . .	37
4.2.2	Substratpräparation . . . . .	40
4.2.3	Präparation: Si(111):GaSe . . . . .	43
4.3	Grenzflächenpräparation . . . . .	43
4.3.1	Molekularstrahlepitaxie . . . . .	43
4.3.2	Verwendete Materialien . . . . .	44
4.4	Verwendete Analyseverfahren . . . . .	47
4.4.1	Photoelektronenspektroskopie - PES . . . . .	47
4.4.2	Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED . . . . .	54
4.4.3	Rastertunnelmikroskopie - STM . . . . .	55
<b>II</b>	<b>Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>Schrittweise Abscheidung von Gallium und Selen</b>	<b>61</b>
5.1	Si(111)–Ga-Oberflächen-Rekonstruktionen . . . . .	61
5.2	Präparation der Si(111)–Ga-Oberfläche . . . . .	63
5.2.1	LEED-Untersuchungen . . . . .	63
5.2.2	Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	64
5.2.3	Diskussion . . . . .	65
5.3	Selenisierung der Si(111)–Ga-Oberfläche . . . . .	66
5.3.1	LEED-Untersuchungen . . . . .	66
5.3.2	Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	67
5.3.3	Diskussion . . . . .	68
5.4	Elektronische Passivierung . . . . .	69
5.5	Beurteilung . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung</b>	<b>73</b>
6.1	Einfluss der Substrattemperatur . . . . .	73
6.1.1	Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	73
6.1.2	LEED-Untersuchungen . . . . .	75
6.1.3	Diskussion . . . . .	75
6.2	Elektronische Passivierung . . . . .	76
6.3	Einfluss der Schichtdicke . . . . .	78
6.3.1	Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	78
6.3.2	STM- und LEED-Untersuchungen . . . . .	80
6.3.3	Diskussion . . . . .	82
6.4	Beurteilung . . . . .	84

<b>III Präparation von 3D/2D/3D-Grenzflächen</b>	<b>85</b>
<b>7 Grenzflächen von II-VI-Verbindungshalbleitern</b>	<b>87</b>
7.1 Referenzen: Grenzflächen mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche . . . . .	87
7.1.1 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe . . . . .	87
7.1.2 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnS . . . . .	93
7.1.3 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/CdS . . . . .	98
7.2 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe . . . . .	99
7.2.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	99
7.2.2 Diskussion . . . . .	101
7.2.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/ZnSe und Si(111)7 × 7/ZnSe . .	104
7.3 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS . . . . .	105
7.3.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	105
7.3.2 Diskussion . . . . .	108
7.3.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/ZnS und Si(111)7 × 7/ZnS . . .	111
7.4 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/CdS . . . . .	112
7.4.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	112
7.4.2 Diskussion . . . . .	112
7.4.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/CdS und Si(111)7 × 7/CdS . . .	116
7.5 Beurteilung der Grenzflächenbildung mit II-VI-Verbindungshalbleitern . . . . .	117
<b>8 Grenzflächen von Metallen</b>	<b>121</b>
8.1 Reaktivität von Metallen . . . . .	121
8.2 Referenzen: Grenzflächen mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche . . . . .	124
8.2.1 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/Au . . . . .	124
8.2.2 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/Cu . . . . .	127
8.2.3 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/In . . . . .	129
8.3 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/Au . . . . .	129
8.3.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	129
8.3.2 STM-Untersuchungen . . . . .	131
8.3.3 Diskussion . . . . .	132
8.3.4 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/Au und Si(111)7 × 7/Au . . . .	135
8.4 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/Cu . . . . .	137
8.4.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	137
8.4.2 STM-Untersuchungen . . . . .	139
8.4.3 Diskussion . . . . .	139
8.4.4 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/Cu und Si(111)7 × 7/Cu . . . .	142
8.5 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/In . . . . .	144
8.5.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	144
8.5.2 Diskussion . . . . .	146
8.5.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/In und Si(111)7 × 7/In . . . . .	150
8.6 Beurteilung der Grenzflächenbildung mit Metallen . . . . .	152
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>155</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>





# Einleitung

Bis zum heutigen Tage ist Silizium das bedeutendste und am häufigsten verwendete Material in der Halbleiter-Technologie. Die Silizium-Technologie ist von der Herstellung hochreiner Wafer über deren Verarbeitung bis hin zur lithographischen Fertigung komplexer Mikro- und Nano-Strukturen weitestgehend ausgereift und wird technologisch hervorragend beherrscht [1–3]. Ausschlaggebend für den großen Erfolg des Siliziums in der Mikroelektronik sind die außergewöhnlichen Eigenschaften der Si/SiO<sub>2</sub> Grenzfläche [2–4].

Ein kritischer Punkt in der Silizium-Technologie ist die hohe Dichte an Oberflächen- und Grenzflächenzuständen im Silizium, die zu hohen Ladungsträger-Rekombinations-Geschwindigkeiten führen. Daher kommt der chemischen und elektronischen Passivierung dieser Zustände eine besondere Bedeutung zu. Die Passivierung der Oberflächen- und Grenzflächenzustände erfordert Elemente oder Verbindungen, die alle freien Bindungen der Oberfläche absättigen und elektronische Zustände bilden, die außerhalb der fundamentalen Bandlücke des Silizium liegen [5]. Dies ist zum Beispiel mit den Elementen Wasserstoff [6] oder Arsen [7, 8], aber auch mit Verbindungen wie SiO<sub>2</sub> [4] oder SrTiO<sub>3</sub> [9, 10] möglich.

Der entscheidende Nachteil des Silizium beruht auf seiner indirekten Bandlücke. Aus diesem Grund kann es nicht für optoelektronische Anwendungen eingesetzt werden. Diese Anwendungen werden mit Halbleitermaterialien aus den Gruppen der III-V-Verbindungshalbleiter (z.B. GaAs) oder der II-VI-Verbindungshalbleiter (z.B. ZnSe) realisiert [11, 12]. Die Herstellung von Halbleiter-Bauelementen unter Verwendung ausschließlich dieser Verbindungshalbleiter ist unter Berücksichtigung der heute benötigten Menge an Bauelementen jedoch technologisch nur schwer zu verwirklichen und stößt an die Grenze der Wirtschaftlichkeit. Im Vergleich zu den Verbindungshalbleitern ist die Silizium-Technologie vergleichsweise preiswert. Daher wird das Silizium auch für die Zukunft das wohl wichtigste und voraussichtlich am häufigsten verwendete Basis- und Substratmaterial in der Halbleiter-Technologie sein [13] und die Integration der Verbindungshalbleiter in die Silizium-Technologie ist somit von bedeutendem technologischen Interesse.

Für diese Integration stellen häufig hohe Gitterfehlانpassung zwischen dem Silizium und den Verbindungshalbleitern ein großes Problem dar. Die Gitterfehlانpassung kann zu der Ausbildung von Versetzungen an der Grenzfläche der beiden Materialien führen, die bevorzugte Rekombinationszentren für die Ladungsträger darstellen, wodurch der Ladungstransport über die Grenzfläche behindert wird. Aus diesem Grund ist die direkte Kombination von Silizium mit den optoelektronisch relevanten Verbindungshalbleitern nicht möglich, da die Funktion und die Effizienz der hergestellten Bauelemente nicht gewährleistet werden kann. Zusätzlich ist aufgrund der hohen Reaktivität des Silizium gegenüber den Elementen aus der V-ten und VI-ten Hauptgruppe des Periodensystems eine direkte Kombination der Verbindungshalbleiter mit dem Silizium nicht möglich.

Ausgehend von diesen Problemstellungen greift das Konzept der Quasi-van der Waals-Epitaxie in die Halbleiter-Technologie ein. Dieses Konzept baut auf die von Koma [14] 1985 entwickelte van der Waals-Epitaxie auf, welche eine Möglichkeit bietet, die bei der Heteroepitaxie auftretenden Problemstellungen (z.B. Gitterfehlانpassungen und Grenzflächenreaktionen) zu umgehen. Hier

kommen Materialien aus der Klasse der Schichtgitter-Chalkogenide zum Einsatz, wobei deren chemisch abgesättigte und elektronisch passivierte van der Waals-Oberflächen als Phasengrenze genutzt werden. In der Arbeitsgruppe Jaegermann sind an der Technischen Universität Darmstadt und am Hahn-Meitner-Institut in Berlin zahlreiche Arbeiten angefertigt worden, die sich mit der Charakterisierung der elektronischen und morphologischen Eigenschaften von (Quasi)-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen beschäftigen. Der von Jaegermann *et al.* [15] publizierte Übersichtsartikel und die darin enthaltenen Referenzen geben einen Überblick zum Stand der Forschung auf diesem Gebiet.

### Ziel der Arbeit

Die Idee der Quasi-van der Waals-Epitaxie ist die chemische und elektronische Passivierung eines dreidimensionalen Substrates mittels einer ultra-dünnen Pufferschicht aus der Materialklasse der Schichtgitter-Chalkogenide, wobei dieses System anschließend als Basis für die Deposition gegenüber dem Substrat reaktiver und gitterfehlangepasster Materialien fungiert. Ziel ist daher die Präparation von GaSe van der Waals-terminierten Silizium (111)-Oberflächen und die anschließende Herstellung und Charakterisierung von Halbleiter/Halbleiter- und Halbleiter/Metall-Heterokontakten. Dies eröffnet eine Perspektive für die Integration dieser Materialien in die Silizium-Technologie, wobei die Stabilität der Quasi-van der Waals-Oberfläche gegenüber der Abscheidung der Kontaktmaterialien zu prüfen bleibt.

Diese Arbeit ist in drei inhaltliche Abschnitte unterteilt. Abschnitt I enthält eine Einführung in die (Quasi)-van der Waals-Epitaxie (Kapitel 1), die Eigenschaften von verschiedenen Silizium (111)-Oberflächen (Kapitel 2), die Charakteristika von Halbleiter-Hetero-Grenzflächen (Kapitel 3) und die Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise (Kapitel 4). Abschnitt II beinhaltet die Ergebnisse zur Präparation der GaSe van der Waals-Terminierung auf der Silizium (111)-Oberfläche durch die schrittweise Abscheidung von Gallium und Selen (Kapitel 5) und alternativ dazu über die kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung (Kapitel 6). Abschnitt III erläutert die Ergebnisse der Grenzflächenbildung mit den II-VI-Verbindungshalbleitern ZnSe, ZnS und CdS (Kapitel 7) sowie den Metallen Gold, Kupfer und Indium (Kapitel 8). Diese Untersuchungen erfolgen jeweils im Vergleich zwischen der mit GaSe van der Waals-terminierten Silizium (111)-Oberfläche und der nicht passivierten Si(111)7 × 7-Oberfläche. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Oberflächen und Grenzflächen erfolgt mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie (SXPS), die Charakterisierung der Morphologie mit der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Rastertunnelmikroskopie (STM).

## Teil I

# Grundlagen und experimentelle Voraussetzungen



# 1 Halbleiterepitaxie

## 1.1 3D/3D-Epitaxie

Das orientierte Wachstum von kristallinen Filmen auf einkristallinen Substraten wird als Epitaxie bezeichnet. Der Begriff der Epitaxie beschreibt die Kombination von Materialien mit dreidimensionaler (3D) Symmetrie, wobei man je nach der chemischen Zusammensetzung von Schicht und Substrat zwischen Homoepitaxie und Heteroepitaxie unterscheidet. Als Homoepitaxie wird das Wachstum von Schichten auf Substraten mit identischer chemischer Komposition bezeichnet. Bestehen Schicht und Substrat dagegen aus unterschiedlichen Materialkombinationen spricht man von der Heteroepitaxie.

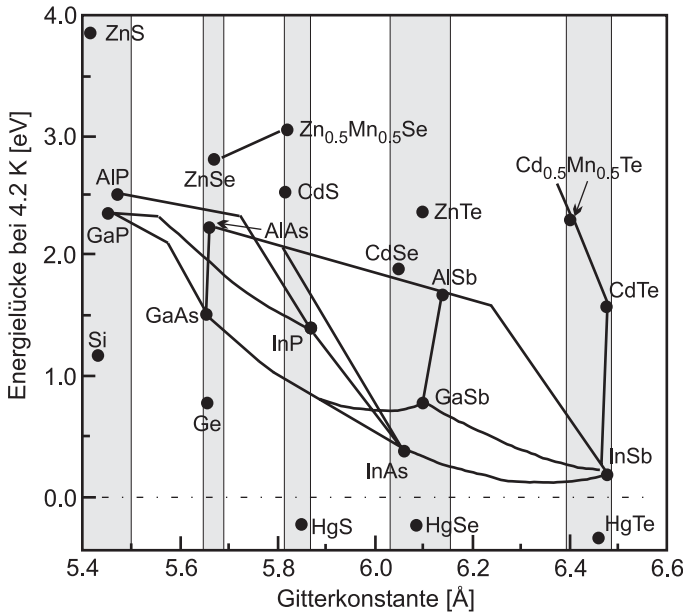
Die Herstellung heteroepitaktischer Strukturen erfolgt meist bei sehr hohen Substrattemperaturen. Besitzen die miteinander kombinierten Materialien unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, treten beim Abkühlen Verspannungen in der Schicht und an der Grenzfläche auf und die aufgewachsene Schicht erfährt eine Dehnung. Übersteigt die aufgrund der Dehnung in die Schicht eingebrachte Energie einen kritischen Betrag, erfolgt der Abbau der Verspannung über die Ausbildung von Versetzungen an der Grenzfläche und in der aufwachsenden Schicht.

Liegen für die verwendeten Materialien unterschiedliche Gitterkonstanten vor, kommt es zu einer Gitterfehlanpassung von Substrat und Schicht, woraufhin ebenfalls Versetzungen an der Grenzfläche und in der aufwachsenden Schicht induziert werden können. Die Definition der Gitterfehlanpassung  $\epsilon$  ist in Gleichung 1.1 gegeben, wobei  $a_f$  die Gitterkonstante der Oberfläche der aufwachsenden Schicht und  $a_s$  die Gitterkonstante der Oberfläche des Substrates ist.

$$\epsilon = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (1.1)$$

Die aufgrund einer Gitterfehlanpassung an der Grenzfläche oder in der Schicht auftretenden Defekte sind bevorzugte Rekombinationszentren für die Ladungsträger und behindern somit den Ladungstransport über die Grenzfläche oder in der aufgewachsenen Schicht. In der Heteroepitaxie existiert daher das Bestreben, die Bildung dieser Defekte zu vermeiden bzw. deren Anzahl zu minimieren.

Für den Fall einer geringen Gitterfehlanpassung, d.h.  $\epsilon \leq 4\%$ , und ähnlicher kristallographischer Struktur ordnen sich die Atome der aufwachsenden Schicht an der Grenzfläche in der durch das Substrat vorgegebenen kristallographischen Struktur an und sowohl die Struktur als auch die Gitterkonstante des Substrates werden auf die wachsende Schicht übertragen. Diese Form der Gitteranpassung wird als pseudomorphes Wachstum bezeichnet und es existieren nur wenige Systeme, die diese Eigenschaft besitzen [16]. Abbildung 1.1 zeigt eine Auftragung der Energielücke (bei niedriger Temperatur) einiger Halbleiter mit Diamant- und Zinkblende-Struktur gegenüber ihrer Gitterkonstante. Die grau hinterlegten Bereiche heben die Gruppen von Halbleitern mit nur geringer Gitterfehlanpassung hervor. Abbildung 1.2 (b) stellt einen transmissionselektronischen (TEM) Querschnitt einer gitterfehlangepassten GaAs/AlAs Grenzfläche dar. Die in Abbildung 1.1 teilweise durch eine Linie miteinander verbundenen Halbleiter bilden über den gesamten Bereich stabile Legierungen (z.B. GaAlAs). Mit der Variation der



**Abbildung 1.1:** Auftragung der Energielücke (bei 4.2 K) einiger Halbleiter mit Diamant- und Zinkblende-Struktur gegenüber ihrer Gitterkonstanten. Die grau hinterlegten Bereiche heben die Gruppen von Halbleitern mit ähnlichen Gitterkonstanten hervor. Die durch eine Linie miteinander verbundenen Halbleiter bilden stabile Legierungen [16].

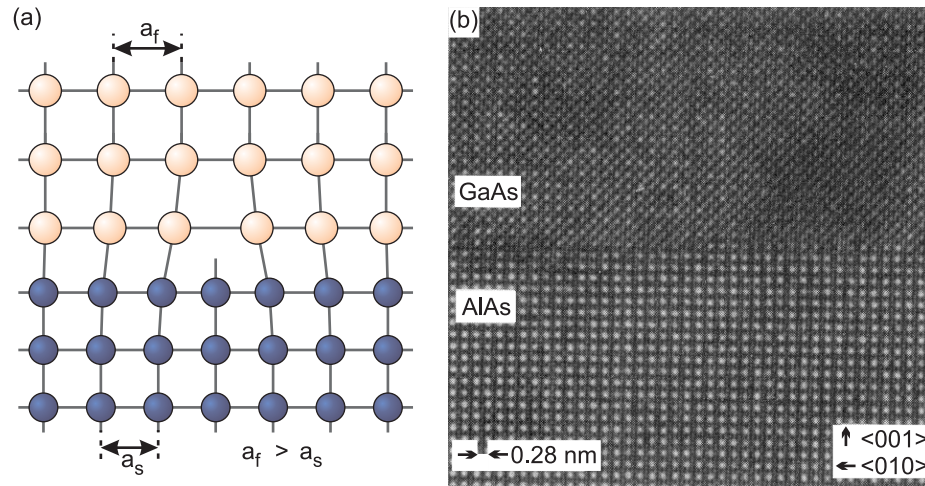
Zusammensetzung besteht somit die Möglichkeit, gezielt die Energielücke der Legierung zu modifizieren [16].

Die Gitterfehlانpassung führt zu einer Dehnung der aufwachsenden pseudomorphen epitaktischen Schicht, wobei die aufgrund der Verspannung in der Schicht gespeicherte Energie mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Ab einer bestimmten Dicke ist die in der Schicht gespeicherte Energie so groß, dass die Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche und in der Schicht zu einem Abbau der im gesamten System gespeicherten Energie führt [16–19]. Diese kritische Schichtdicke ( $h_c$ ), bis zu der pseudomorphen, perfekte an das Substrat angepasste Schichten wachsen, liegt bei einer Gitterfehlانpassung von  $\epsilon \approx 1\%$  in der Größenordnung von  $100\text{ Å}$  [18, 19] und kann nach Gleichung 1.2 berechnet werden [18]. Mit zunehmender Gitterfehlانpassung nimmt die kritische Schichtdicke ab. Ist die Schicht jedoch dünner als die kritische Schichtdicke findet, stabiles und versetzungs-freies epitaktisches Wachstum statt.

$$h_c = \left( \frac{1 - \frac{\sigma}{4}}{4\pi(1 + \sigma)} \right) \cdot \frac{b}{\epsilon_{\parallel}} \cdot \ln \left( \frac{h_c}{b} \right) + \theta \quad (1.2)$$

- $\epsilon_{\parallel}$ : Dehnung innerhalb der aufwachsenden Schicht parallel zum Substrat.
- $\sigma$ : Poisson'sche Zahl. Für tetraedrisch gebundene Halbleiter gilt  $\sigma \approx \frac{1}{3}$ .
- $b$ : Burgersvektor der Versetzung ( $\approx 4\text{ Å}$ ).
- $\theta$ : Konstante ( $\approx 1$ ), welche die Energie einer Versetzung beinhaltet.

Kombiniert man alternierende Lagen von pseudomorphen Schichten, deren Dehnungen den gleichen Betrag besitzen aber lateral in entgegengesetzter Richtung wirken, können auf diese Weise versetzungs-freie epitaktische Strukturen aufgebaut werden, die eine Vielzahl von Lagen umfassen und in der Summe keine Dehnung besitzen [18]. Solche Strukturen werden als „*Strained Layer Epitaxial Superlattice (SLS)*“ bezeichnet. Die Verspannungen in pseudomorph aufwachsenden Schichten können auch zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften, z.B. der Größe der Bandlücke, führen [18, 20].



**Abbildung 1.2:** Epitaxie gitterfehlangepasster dreidimensionaler Materialien (3D/3D): (a) Schematische Darstellung einer heteroepitaktischen Grenzfläche [21]. Die Gitterfehlangepassung wird durch die Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche ausgeglichen. (b) Querschnitt einer epitaktischen, durch pseudomorphes Wachstum hergestellten GaAs/AlAs Grenzfläche, aufgenommen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) [11].

Eine Gitterfehlangepassung an der Grenzfläche muss jedoch nicht unbedingt zu dem Wachstum einer verspannten Schicht führen. Ist die Gitterfehlangepassung groß, d.h.  $\epsilon > 5\%$ , kann der Unterschied in den Gitterkonstanten über die Bildung eines Versetzungsnetzwerkes an der Grenzfläche vollständig kompensiert werden. Abbildung 1.2 (a) zeigt eine schematische Darstellung einer heteroepitaktischen Grenzfläche, deren Gitterfehlangepassung durch die Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche ausgeglichen wird. Bei sehr großen Gitterfehlangepassungen ist der komplette Ausgleich der Gitterkonstanten durch ein Versetzungsnetzwerk an der Grenzfläche alleine oft nicht mehr möglich. In diesen Fällen setzen sich die Versetzungen auch in die aufwachsende Schicht fort.

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Anzahl von Defekten in der aufwachsenden Schicht ist das Verfahren des “*Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO oder ELOG)*“ [22–26]. Dieses Verfahren ist im Zuge der Entwicklung der blauen Leuchtdiode (LED) vorangetrieben worden, um die Dichte der Versetzung in der LED-Struktur zu reduzieren. Zu Beginn wird eine dünne GaN-Schicht ( $\sim 2\mu\text{m}$ ) auf ein Substrat (z.B. Saphir -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) abgeschieden. Diese GaN-Schicht weist eine hohe Dichte an Versetzungen auf und wird mit einer Maske aus  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 0.1\mu\text{m}$ ) versehen, in der dünne Streifen der zuvor abgeschiedenen GaN-Schicht wieder freigelegt werden. Das im Folgenden abgeschiedene GaN nukleiert bei optimalen Prozessparametern ausschließlich auf dem freigelegten GaN in den Fenstern der  $\text{SiO}_2$ -Maske. Die dort nukleierende GaN-Schicht wächst lateral epitaktisch über den Rand der Maske hinweg. Letztlich bildet sich eine geschlossene GaN-Schicht, die oberhalb der  $\text{SiO}_2$ -Maske nur eine sehr geringe Versetzungsdichte besitzt. Dieses System hat sich als ausgezeichnetes Substrat für das Wachstum qualitativ hochwertiger InGaN-Quantenstrukturen zur Herstellung der blauen Leuchtdiode herausgestellt.

## 1.2 Van der Waals-Epitaxie

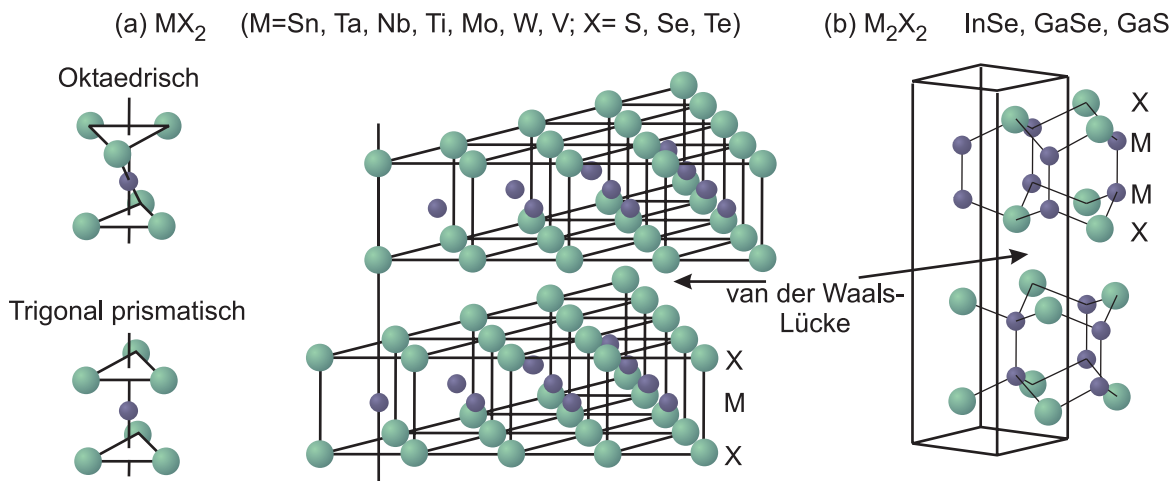
Eine andere Möglichkeit zur Minimierung von Defekten an der Grenzfläche ist die van der Waals-Epitaxie. Das Konzept der van der Waals-Epitaxie wurde im Jahre 1985 von Koma *et al.* [14] ein-

geführt und berücksichtigt erstmals das epitaktische Wachstum unter Verwendung von Materialien mit van der Waals-Oberflächen, wobei die verwendeten Materialien sowohl eine große Gitterfehlpassung als auch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen können.

### 1.2.1 Schichtgitter-Chalkogenide

Die Verbindungen aus der Gruppe der Schichtgitter-Chalkogenide stellen aufgrund ihrer zweidimensionalen (2D) Kristallstruktur für die van der Waals-Epitaxie die wichtigste Materialklasse dar. Innerhalb der Schichtgitter-Chalkogenide sind dabei insbesondere die Übergangsmetall-Dichalkogenide der frühen Übergangsmetalle (z.B. Molybdän, Wolfram, Niob, Tantal) und die Dimetall-Dichalkogenide der Metalle der dritten Hauptgruppe (z.B. Gallium, Indium) mit den Chalkogenen Schwefel und Selen von Bedeutung. Die grundlegenden strukturellen, elektronischen und physikalischen Eigenschaften dieser Materialien sind ausführlich untersucht und in der Literatur beschrieben worden [27–31].

Die Übergangsmetall-Dichalkogenide besitzen die formale Stöchiometrie  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}$  = Metal,  $\text{X}$  = Chalkogen), die Dimetall-Dichalkogenide der Elemente der dritten Hauptgruppe die formale Stöchiometrie  $\text{M}_2\text{X}_2$  ( $\text{MX}$ ). In Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse sind die Schichtgitter-Chalkogenide durch zweidimensionale übereinander gestapelte Lagen mit der atomaren Anordnung  $\text{X-M-X}$ , bzw.  $\text{X-M-M-X}$  aufgebaut (siehe Abbildung 1.3). Eine einzelne Schicht eines Übergangsmetall-Dichalkogenids besteht aus einer Lage, bzw. für die Dimetall-Dichalkogenide aus zwei Lagen von Metallatomen, die zwischen zwei Lagen von Chalkogenatomen eingeschlossen sind. Die Bindungen innerhalb einer Lage eines Metall-Chalkogenids besitzen einen überwiegend kovalenten Charakter mit einem je nach Ionizität der Metall-Chalkogen-Bindung mehr oder weniger starken ionischen Beitrag. In den Übergangsmetall-Dichalkogeniden bilden die Chalkogenatome eine hexagonal dichte Packung, während sich die Metallatome, ebenfalls hexagonal angeordnet, in trigonal prismatischer Koordination (in dieser Koordination überwiegt der kovalent Anteil in der Bindung zu den Chalkogenatomen) oder oktaedrischer Koordination (hier überwiegt der ionische Anteil in der Bindung zu den Chalkogenatomen) auf Zwischengitterplätzen befinden. In der Materialklasse der Schichtgitter-Chalkogenide stellen die Dimetall-



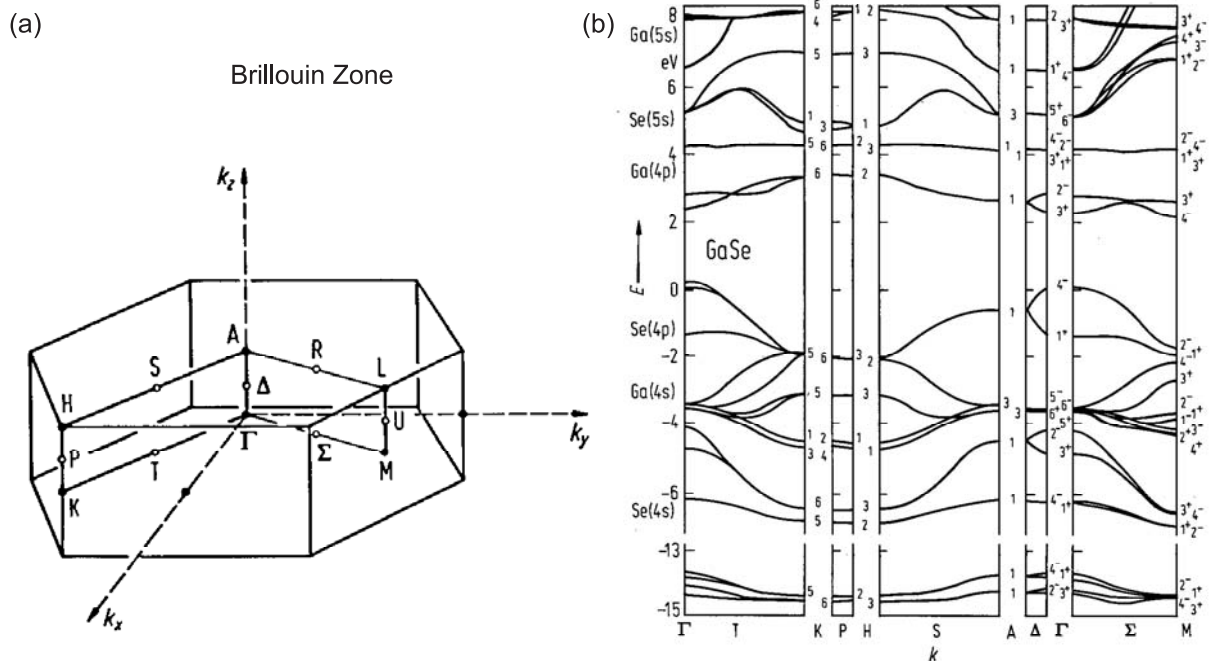
**Abbildung 1.3:** Kristallographische Struktur verschiedener Schichtgitter-Chalkogenide: (a) Übergangsmetall-Dichalkogenid der formalen Stöchiometrie  $\text{MX}_2$  und (b) Dimetall-Dichalkogenid der formalen Stöchiometrie  $\text{M}_2\text{X}_2$  [15].



Dichalkogenide der Metalle Indium und Gallium einen Spezialfall dar. Diese besitzen aufgrund der formalen Stöchiometrie  $M_2X_2$  zusätzlich einfache Metall-Metall-Bindungen zwischen den Elementen der dritten Hauptgruppe. Die Chalkogenatome bilden in allen Schichtgitter-Chalkogeniden in Richtung der kristallographischen c-Achse chemisch abgesättigte van der Waals-Oberflächen und die einzelnen Lagen sind durch sogenannte van der Waals-Lücken voneinander getrennt. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lagen (oder über eine van der Waals-Heterogrenzfläche) werden oft als van der Waals-artig bezeichnet. In Wirklichkeit existieren schwache elektronische Kopplungen über die van der Waals-Lücken. Diese sind auf die Überlappung elektronischer Zustände zurückzuführen, die von Orbitalen stammen, die senkrecht zur van der Waals-Oberfläche orientiert sind. Die elektronische Struktur der Schichtgitter-Chalkogenide ist detailliert in der Literatur beschrieben [30, 32–34] und kürzlich in Bezug auf die Symmetrie, die energetischen Niveaus und die Orientierung der beteiligten Orbitale erweitert worden [21, 35].

### Elektronische Struktur von GaSe

Obwohl die van der Waals-Oberflächen der Dimetall-Dichalkogenide der Elemente der dritten Hauptgruppe (z.B. GaSe, InSe) ebenfalls von hexagonal angeordneten, dichtest gepackten und chemische abgesättigten Chalkogenatomen gebildet werden, unterscheidet sich deren elektronische Struktur signifikant von der Struktur der übrigen Schichtgitter-Chalkogenide. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Übergangsmetallatome durch jeweils zwei Metallatome der dritten Hauptgruppe ersetzt werden. Eine ausführliche Beschreibung der elektronischen Struktur der Dimetall-Dichalkogenide ist in der Literatur vorhanden [30, 36–38]. Abbildung 1.4 zeigt die Brillouin Zone der hexagonalen Gitterstruktur und die Bandstruktur von  $\beta$ -GaSe entlang



**Abbildung 1.4:** (a) Brillouin Zone der hexagonalen Gitterstruktur [30]. (b) Bandstruktur ("tight-binding") von  $\beta$ -GaSe entlang der Hauptsymmetrierichtungen [30].

der Hauptsymmetrierichtungen [30]. In einer vereinfachten Beschreibung der Bandstruktur<sup>1</sup> kann angenommen werden, dass das Valenzbandmaximum von  $p_z$ -Orbitalen der Chalkogenatome (Se 4p) und das Leitungsbandminimum von  $p_z$ -Orbitalen der Metallatome (Ga 4p) gebildet wird. Das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum befinden sich am  $\Gamma$ -Punkt der hexagonalen Brillouin Zone. Somit besitzt GaSe eine direkte Bandlücke von  $E_G = 2.03$  eV. Die vorhandene Dispersion der von den  $p_z$ -Orbitalen gebildeten Bänder entlang  $\Gamma$ -A, parallel zur c-Achse bzw. senkrecht zur van der Waals-Oberfläche, ist eine Folge der Überlappung der elektronischen Zustände über die van der Waals-Lücke hinweg und belegt die elektronische Wechselwirkung zwischen den benachbarten Schichten.

### 1.2.2 2D/2D-Epitaxie

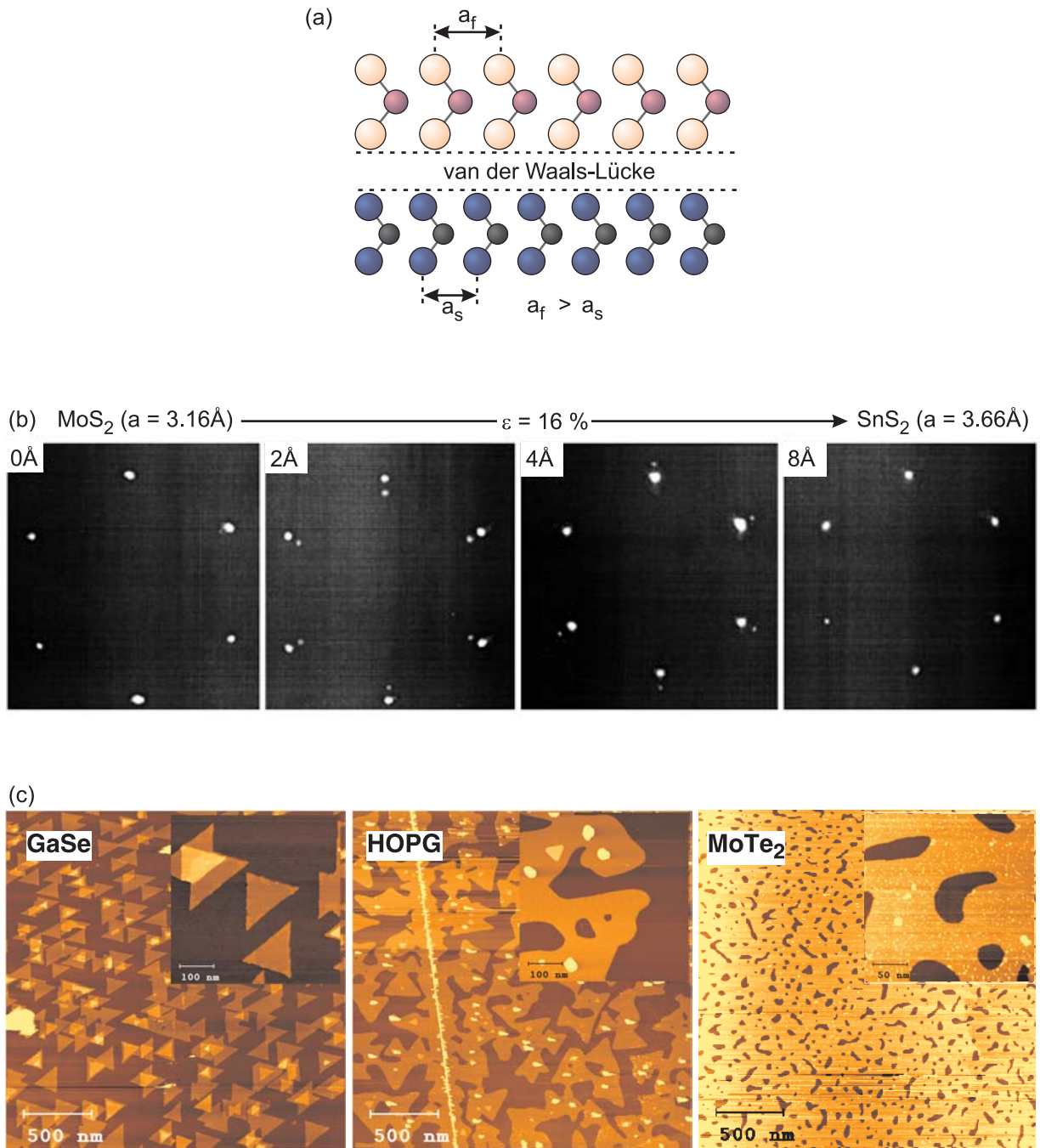
Die konzeptionelle Basis des epitaktischen Wachstums eines Schichtgitter-Chalkogenids auf einem Substrat eines einkristallinen zweiten Schichtgitter-Chalkogenids beruht auf den schwachen Wechselwirkungen über die van der Waals-Lücke (siehe Abbildung 1.5 (a)). Ein Merkmal dieser van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen ist, dass sie abrupte und atomar scharfe Kontaktflächen besitzen und keine Vermischungen oder Reaktionen an der Grenzfläche auftreten. Koma *et al.* präsentierten das Konzept der van der Waals-Epitaxie erstmals an Hand der Abscheidung von NbSe<sub>2</sub> auf der (0001)-van der Waals-Oberfläche einkristalliner MoS<sub>2</sub>-Substrate. Trotz einer Gitterfehlانpassung von 9.2 % wird ein epitaktisches Wachstum beobachtet [14]. Seitdem haben verschiedenen Gruppen, u.a. die Arbeitsgruppe um Jaegermann, eine Vielzahl von Systemen epitaktischer van der Waals-Epitaxie-Heterogrenzflächen untersucht. Ein Übersichtsartikel von Jaegermann, Klein und Pettenkofer [15] sowie die Habilitationsschrift von Klein [21] geben einen zusammenfassenden Überblick über die Eigenschaften der bisher untersuchten van der Waals-Epitaxie-Heterogrenzflächen.

Als ein Beispiel einer van der Waals-Epitaxie-Grenzfläche ist in Abbildung 1.5 (b) eine Serie von Elektronenbeugungsbildern (LEED) nach der Abscheidung von SnS<sub>2</sub> auf einem MoS<sub>2</sub> Substrat dargestellt [39]. Für niedrige Bedeckungen überlagern sich die Beugungsreflexe von Schicht und Substrat. Trotz einer Gitterfehlانpassung von 16 % ist das epitaktische Wachstum und die Orientierung der Schicht am Substrat in den Beugungsbildern eindeutig zu erkennen. Dies zeigt, dass mit der van der Waals-Epitaxie störungsfreies und epitaktisches Wachstum unterschiedlicher Schichtgitter-Materialien aufeinander möglich ist, auch wenn die verwendeten Materialien eine sehr hohe Gitterfehlانpassung  $\epsilon$  zueinander besitzen. Selbst für Systeme mit einer Gitterfehlانpassung von bis zu 50 %, z.B. SnS<sub>2</sub> auf Graphit, konnte ein entlang der c-Achse orientiertes Wachstum nachgewiesen werden [15]. Hier findet jedoch nicht mehr epitaktisches Wachstum statt sondern es kommt zu Texturierung der aufwachsenden Schicht.

In der Regel zeigen van der Waals-Epitaxie-Heterogrenzflächen nach der Nukleation, d.h. wenn eine kritische Größe eines Keims überschritten ist, ein zweidimensionales Lagenwachstum der abgeschiedenen Schicht (Frank-van der Merwe-Modus). Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Oberflächenspannung einer van der Waals-Oberfläche wesentlich geringer ist als die einer nicht-van der Waals-Fläche, z.B. der Kante einer aufwachsenden Insel. An diesen Kanten existieren nicht abgesättigte chemische Bindungen, wohingegen die (0001)-van der Waals-Flächen chemisch abgesättigt sind. Aufgrund des Bestrebens zur Minimierung der freien Energie an der Oberfläche versuchen van der Waals-Epitaxie-Systeme die Anzahl der Kanten auf den Oberfläche zu reduzieren und tendieren zum Lagenwachstum.

---

<sup>1</sup>Doni *et al.* [38] geben eine detaillierte Beschreibung zur Bestimmung der Bandstruktur von  $\beta$ -GaSe.

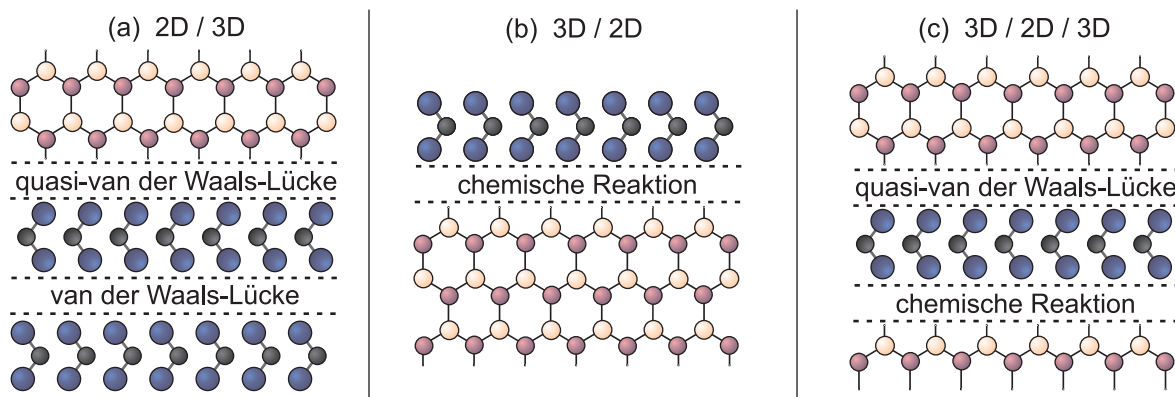


**Abbildung 1.5:** Van der Waals-Epitaxie gitterfehlangepasster zweidimensionaler Materialien (2D/2D): (a) Schematische Darstellung einer van der Waals-Heterogrenzfläche [21]; (b) Serie von Elektronenbeugungsbildern (LEED) während der Abscheidung von SnS<sub>2</sub> auf einem MoS<sub>2</sub> Substrat [39]. (c) Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen (STM) von InSe-Schichten nach der Abscheidung auf unterschiedliche Schichtgitter-Substrate (GaSe, HOPG, MoTe<sub>2</sub>) [40].

Die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zweier Schichtgitter-Chalkogenide sind den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten innerhalb eines Schichtgitter-Chalkogenides sehr ähnlich. Für verschiedene Schichtgitter-Substrate werden aber unterschiedliche Morphologien der aufwachsenden Schicht beobachtet. Abbildung 1.5 (c) zeigt die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen (UHV-STM) dünner InSe-Schichten ( $4 \text{ \AA}$ ) nach der Abscheidung auf die Schichtgitter-Substrate GaSe, HOPG und  $\text{MoTe}_2$ . Das unterschiedliche Nukleationsverhalten der InSe-Schicht kann nicht nur durch die variierende Gitterfehlانpassung (GaSe - 8.3 %, HOPG - 64.6 %,  $\text{MoTe}_2$  - 15.1 %) erklärt werden. Auch die verschiedenen elektronischen Strukturen der Substrate und die damit verbundenen unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht über die Grenzfläche hinweg tragen zu dem beobachteten Nukleationsverhalten bei [40].

### 1.3 Quasi-Van der Waals-Epitaxie

Die Heteroepitaxie unter Verwendung von Kombinationen zweidimensionaler Schichtgitter-Chalkogenide und Materialien dreidimensionaler Struktur wird als Quasi-van der Waals-Epitaxie bezeichnet. Die Heterogrenzfläche wird hier zwischen einer (0001)-van der Waals-Oberfläche eines Schichtgitter-Chalkogenides und einer Ebene der Oberfläche eines nicht Schichtgitter-artig aufgebauten dreidimensionalen Materials, z.B. der (111)-Oberfläche einer fcc-Verbindung in hexagonal dichter Packung gebildet. Verschiedene Forschergruppen haben das Konzept der Quasi-van der Waals-Epitaxie aufgegriffen und untersucht (siehe Übersichtsartikel von Jaegermann *et al.* [15]). Prinzipiell existieren drei verschiedene Systeme, die der Definition der Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzfläche unter Verwendung zweidimensionaler und dreidimensionaler Materialien folgen (siehe Abbildung 1.6). In direkter Ableitung von der Definition der van der Waals-Epitaxie, der Verwendung zweidimensionaler Schichtgitter-artiger Substrate, ist dies (a) die Abscheidung von Materialien mit dreidimensionaler Symmetrie auf (0001)-van der Waals-Oberflächen eines zweidimensionalen Schichtgitter-Chalkogenides (2D/3D), (b) die direkte Umkehr dieses Systems, also die Abscheidung eines zweidimensionalen Schichtgitter-Chalkogenids auf ein dreidimensional orientiertes Substrat (3D/2D) oder (c) die Verwendung einer zweidimensionalen Pufferschicht eines Schichtgitter-Chalkogenids zur Realisierung der Heteroepitaxie von dreidi-



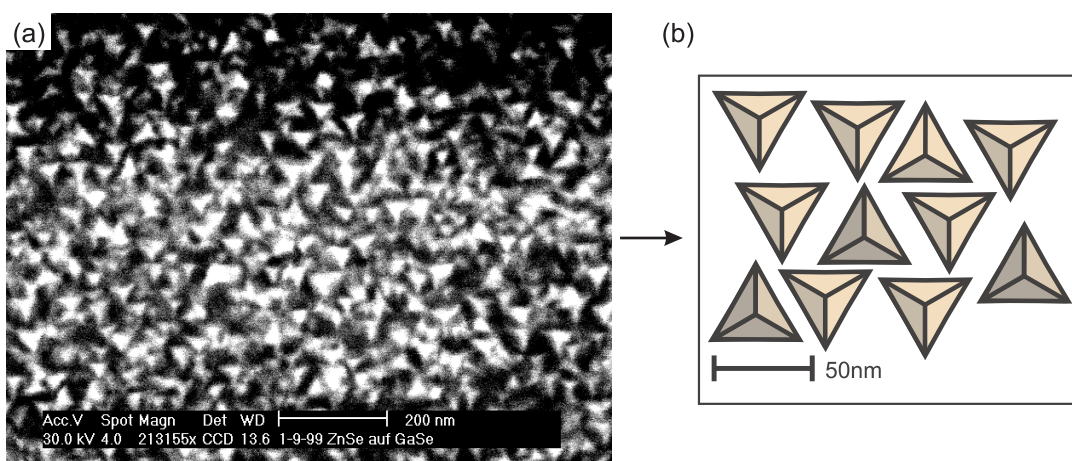
**Abbildung 1.6:** Schematische Darstellung gitterfehlانgepasster Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen unter Verwendung zweidimensionaler (2D) und dreidimensionaler (3D) Materialien: (a) zweidimensionales Substrat plus dreidimensionale Schicht (2D/3D), (b) dreidimensionales Substrat plus zweidimensionale Schicht (3D/2D) und (c) dreidimensionale Heteroepitaxie unter Verwendung einer zweidimensionalen Pufferschicht eines Schichtgitter-Chalkogenids (3D/2D/3D) [21].

mensionalen Materialien (3D/2D/3D). Die hier verwendete Nomenklatur (z.B. 2D/3D) folgt in dieser Arbeit der Reihenfolge Substrat/Schicht.

### 1.3.1 2D/3D-Epitaxie

Erste Untersuchungen von 2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen erfolgen anhand der Abscheidung von Metallen auf Substraten der Schichtgitter-Chalkogenide [41–43]. Später folgen eine Reihe von Untersuchungen zu der Abscheidung von dreidimensionalen Halbleitern [44–49] und organischen Verbindungen [50, 51]. Für den Fall der Abscheidung von Metallen auf van der Waals-Oberflächen treten je nach Art des Metalls sehr unterschiedliche Adsorptionsverhalten auf. Einerseits wird bereits bei Raumtemperatur eine starke Neigung zur Interkalation von Metall-Ionen, z.B. von Kupfer [52–54] oder von Alkalimetallen [55, 56], in die van der Waals-Lücken eines Schichtgitter-Chalkogenides beobachtet. Andererseits führt die Abscheidung von Edelmetallen mit fcc-Struktur (z.B. Silber, Gold) auf (0001)-van der Waals-Oberflächen von Schichtgitter-Chalkogeniden zur Bildung von epitaktischen Metallfilmen in Form von Inseln in (111)-Orientierung [41, 42]. Je nach dem verwendeten Schichtgitter-Chalkogenid kann es auch zu einer Reaktion zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem Schichtgitter-Substrat kommen. Ob eine Reaktion an der Grenzfläche stattfindet oder nicht, hängt stark von dem verwendeten Metall/Schichtgitter-Chalkogenid-System ab [57] und ist maßgeblich von der Adsorptionsenergie der Metalle auf der Oberfläche des Schichtgitter-Chalkogenids abhängig [58]. Die Abscheidung von dreidimensionalen II-VI-Verbindungshalbleitern (z.B. CdS, ZnSe) auf die van der Waals-Oberfläche von Schichtgitter-Chalkogeniden führt ebenfalls zu einem orientierten Wachstum unter der Ausbildung von dreidimensionalen Inseln [44–49]. Eine Reaktion an der Grenzfläche ist für die II-VI-Verbindungshalbleiter/Schichtgitter Systeme nicht zu beobachten.

Charakteristisch für das epitaktische Wachstum dreidimensionaler Materialien auf van der Waals-Oberflächen von Schichtgitter-Chalkogeniden ist, dass abrupte Grenzflächen ausgebildet werden und orientiertes dreidimensionales Inselwachstum der aufwachsenden Schicht stattfindet. Die ausgeprägte Tendenz zur Inselbildung ist durch die starken chemischen Bindungen innerhalb der dreidimensionalen Materialien im Gegensatz zu der nur schwachen Adhäsionsenergie dieser Materialien auf der van der Waals-Oberfläche begründet. Eine Reduzierung der Energie an der



**Abbildung 1.7:** (a) Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM, SE-Bild) einer 2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzfläche nach der Abscheidung von ZnSe auf ein GaSe-Substrat [48, 49]. (b) Schematische Darstellung von Morphologie und Orientierung der beobachteten ZnSe-Inseln [48, 49].



Oberfläche wird deshalb über die Bildung von Inseln auf der van der Waals-Oberfläche erreicht. Abbildung 1.7 zeigt ein Beispiel einer 2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzfläche nach der Abscheidung von ZnSe auf eine GaSe-Oberfläche [48, 49]. In der elektronenmikroskopischen Aufnahme (REM) sind systematisch orientierte ZnSe-Inseln in Form von Pyramiden ähnlicher Größe und identischer Geometrie zu erkennen. Die schematische Darstellung der Oberfläche verdeutlicht die Morphologie der beobachteten ZnSe-Pyramiden und deren Ausrichtung auf dem GaSe-Substrat. Dies belegt das epitaktische Wachstum der ZnSe-Schicht.

### 1.3.2 3D/2D-Epitaxie

Die Untersuchungen von 3D/2D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen erfolgen anhand der Abscheidung zweidimensionaler Schichtgitter-Chalkogenide auf hexagonal dicht gepackten (111)-Oberflächen dreidimensionaler Halbleiter-Substrate mit kubischer Kristallstruktur (z.B. GaAs(111) oder Si(111)). Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen 2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie, bei denen für das Substrat inerte van der Waals-Oberflächen vorliegen, steht bei den 3D/2D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen jedoch zunächst die Passivierung nicht abgesättigter Bindungen an der Oberfläche des dreidimensionalen Substrates im Vordergrund. Diese können durch die Abscheidung von Elementen (z.B. Si(111)–H [59] oder GaAs(111)–S [60]) oder durch eine gezielte Modifikation bzw. Rekonstruktion der Oberfläche (z.B. Kationen (Ga)- oder Anionen (As)-terminierte GaAs(111)-Oberflächen [61]) vor der Abscheidung der Schichtgitter-Verbindung chemisch passiviert werden. Aber auch die direkte Reaktion des abgeschiedenen Schichtgitter-Chalkogenides an der Oberfläche des dreidimensionalen Substrates kann zu einer chemischen Terminierung der freien Bindungen führen, bzw. die zuvor aufgetragenen Elemente zur Passivierung der Oberfläche ersetzen [62, 63].

Für die Abscheidung des Dimetall-Dichalkogenid GaSe auf verschieden terminierte GaAs(111)-Oberflächen konnte trotz unterschiedlich auftretender Grenzflächenreaktionen<sup>2</sup> das Wachstum vollständig relaxierter epitaktischer GaSe-Schichten gezeigt werden [61, 64, 65]. Das epitaktische Wachstum von GaSe auf niedrig indizierten GaAs-Oberflächen (z.B. GaAs(001)) erfolgt dagegen erst nach einer Grenzflächenreaktion und der Bildung einer pseudomorphen Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Zwischenschicht, auf der dann vollständig relaxierte, entlang der c-Achse zum Substrat orientierte GaSe-Schichten aufwachsen [66, 67]. Ähnliche Ergebnisse liefert die Abscheidung von GaSe auf die GaAs(110)-Oberfläche. Die unterschiedliche Symmetrie von Substrat (kubisch) und Schicht (hexagonal) wird durch eine Reaktion an der Grenzfläche ebenfalls unter der Bildung einer Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Zwischenschicht überwunden. Auf diese Weise wird der Übergang von der kubischen zu der hexagonalen Struktur und das Wachstum epitaktischer GaSe-Schichten in (0001)-Orientierung realisiert [68, 69]. Diese spezielle Epitaxierelation zur Überwindung unterschiedlicher Symmetrien wird in der Literatur als “van der Waals-Xenotaxie“ bezeichnet.

Aufgrund der großen technologischen Bedeutung ist auch das Wachstum von GaSe auf Silizium-Substraten intensiv untersucht worden. Hier ist besonders die (111)-orientierte Oberfläche des Siliziums von Interesse, da diese eine nur sehr geringe Gitterfehlانpassung gegenüber dem Schichtgitter-Chalkogenid GaSe aufweist [59, 62, 63, 70–83]. Die Experimente zeigen, dass die Qualität der GaSe-Schichten unabhängig von der Präparation der Silizium (111)-Oberfläche ist. Sowohl auf der Wasserstoff terminierten Si(111)1 × 1 – H als auch auf der Si(111)7 × 7 rekonstruierten Oberfläche wachsen vollständig relaxierte und epitaktische GaSe-Schichten mit einer zu GaSe Einkristallen vergleichbaren Qualität auf [63, 72, 74, 77, 84]. Die Abscheidung

---

<sup>2</sup>Auf der Kationen-terminierten GaAs(111)A-Oberfläche entsteht nach der Interdiffusion von Selen-Atomen in das Substrat eine Selen-Terminierung. Auf der Anionen-terminierten GaAs(111)B-Oberfläche kommt es zu einer Austauschreaktion zwischen Selen- und Arsen-Atomen [61].

von GaSe auf die Silizium-Oberfläche führt zu einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche, bei der sich eine Si-Ga-Se-Zwischenschicht auf dem Silizium-Substrat bildet [62, 63, 78, 79, 81, 82]. Diese Zwischenschicht wird in der Literatur als GaSe-“*Halblage*“ (oder GaSe-“*bilayer*“) bezeichnet. Auf dieser Ga-Se-Zwischenschicht findet mit der weiteren Abscheidung von GaSe ein homoepitaktisches GaSe-Wachstum statt.

Die spezielle Struktur der GaSe-“*Halblage*“ auf der Silizium (111)-Oberfläche ist von besonderer Bedeutung für diese Arbeit und wird ausführlich in Kapitel 2.3 beschrieben und im Folgenden als Si(111):GaSe-Oberfläche bezeichnet.

Im Gegensatz dazu wird für die Silizium (110)-Oberfläche die Ausbildung einer verzerrten Ga-Se-Zwischenschicht und kristallines Wachstums von GaSe(0001) beobachtet, wohingegen ein Wachstum von GaSe auf der Silizium (100)-Oberfläche nicht erfolgreich gelingt [68, 81, 82]. Dieses Verhalten ist auf die Strukturen der jeweiligen Silizium-Oberflächen zurückzuführen. Die Silizium (111)-Oberfläche und die Silizium (110)-Oberfläche besitzen eine freie Bindung je Silizium-Oberflächenatom, während die Silizium (100)-Oberfläche zwei freie Bindungen je Silizium-Oberflächenatom aufweist und somit strukturell nicht mit der GaSe-“*Halblage*“ zu vereinbaren ist.

### 1.3.3 3D/2D/3D-Epitaxie

Durch die Kombination der beiden zuvor beschriebenen Quasi-van der Waals-Epitaxie-Systeme ergibt sich die Option der Konstruktion von 3D/2D/3D-Grenzflächen unter Verwendung einer dünnen zweidimensionalen Pufferschicht eines Schichtgitter-Chalkogenides. Dies stellt eine neue Möglichkeit der Heteroepitaxie von dreidimensionalen Materialien mit großer Gitterfehl-anpassung dar. In einem ersten Ansatz zur Verwendung von 3D/2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Systemen erfolgt die Abscheidung von GaAs auf eine dünne GaSe-Pufferschicht, die auf eine mit Arsen terminierte Silizium (111)-Oberfläche abgeschieden wird. Das Wachstum der GaAs-Schicht ist charakterisiert durch eine starke Neigung zur Bildung großer Inseln (mit einem Durchmesser von ca. 2000 Å) in azimuthaler Orientierung zum Silizium-Substrat [70, 85, 86]. Ebenso ist es gelungen, die II-VI-Verbindungshalbleiter ZnSe und CdS unter Verwendung einer dünnen InSe-Pufferschicht epitaktisch auf Si(111)-H Oberflächen abzuscheiden [87–89], wobei ein für van der Waals-Oberflächen typisches ausgeprägtes Inselwachstum beobachtet wird.

Die Abscheidung von dreidimensionalen Materialien auf die Si(111):GaSe-Oberfläche ist bisher nicht ausführlich in der Literatur beschrieben. Erst vor kurzen sind erste Ergebnisse zur Abscheidung von GaAs [90] und ZnO [91] Quantenstrukturen unter Verwendung der Si(111):GaSe-Oberfläche erschienen. Die systematische Charakterisierung von 3D/2D/3D-Heterogrenzflächen unter Verwendung der Si(111):GaSe-Oberfläche ist daher ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit (siehe Abschnitt III, Kapitel 7 und 8)





## 2 Struktur und Eigenschaften von Silizium (111)-Oberflächen

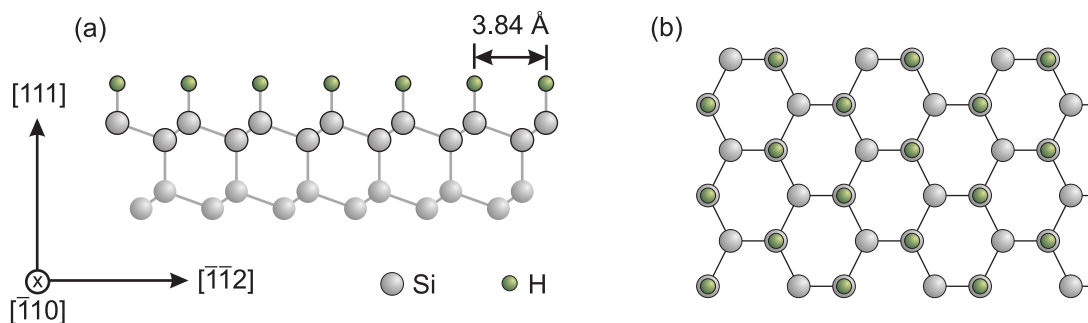
### 2.1 Die Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche

Die am weitesten verbreitete Präparation der Silizium-Oberfläche ist die Wasserstoff-Terminierung. Wasserstoff ist das kleinste Atom und besitzt nur ein freies Elektron. Es kann somit nur eine chemische Bindung zur Substrat-Oberfläche eingehen. Dies erlaubt es dem Wasserstoff sich an jeweils eine nicht abgesättigte Bindung der Silizium (111)-Oberfläche zu binden und diese chemisch zu passivieren.

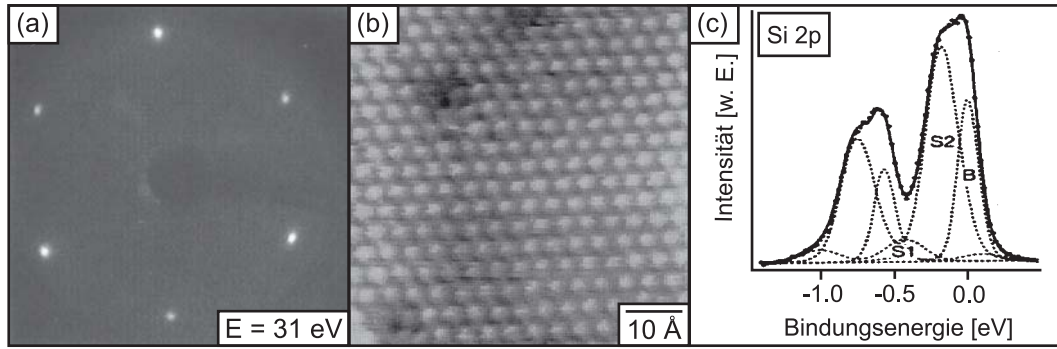
#### 2.1.1 Struktur

Die Struktur der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt, zum einen aus der Sicht parallel zur [111]-Richtung (a) und um 90° gedreht mit Sicht auf die (111)-Fläche (b). Der Abstand der Atome auf der Silizium (111)-Oberfläche beträgt 3.84 Å und jedes Wasserstoff-Atom sättigt eine freie Bindung der Silizium (111)-Oberfläche ab. Die mit Wasserstoff terminierte Oberfläche ist nicht rekonstruiert und liegt in der 1 × 1-Struktur vor. Da Wasserstoff eine etwas größere Elektronegativität besitzt als Silizium (nach Pauling +0.3 [5]), hat die Silizium-Wasserstoff-Bindung an der Oberfläche einen zum Teil ionischen Charakter. Aufgrund der Coulomb'schen Abstoßung zwischen den mit Wasserstoff terminierten und somit positiv geladenen Silizium-Oberflächenatomen sind die Si-Si-Bindungen der obersten Lage der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche etwas länger als die Bindungen zwischen den Silizium-Volumenatomen [5].

Abbildung 2.2 zeigt die Ergebnisse der Analyse der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche mittels verschiedener gegenüber der Oberfläche empfindlichen Methoden. Das dargestellte LEED-Bild (a) und STM Bild (b) zeigen die hexagonale dreizählige Symmetrie der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche [92, 93]. Das Photoelektronen-Spektrum (SXPS,  $h\nu = 130$  eV) des Si 2p-Rumpfniveaus (c) der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche zeigt eine Struktur, die im Wesentlichen auf die Emission von Silizium-Atomen in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen zurückzuführen ist [94]. Ne-



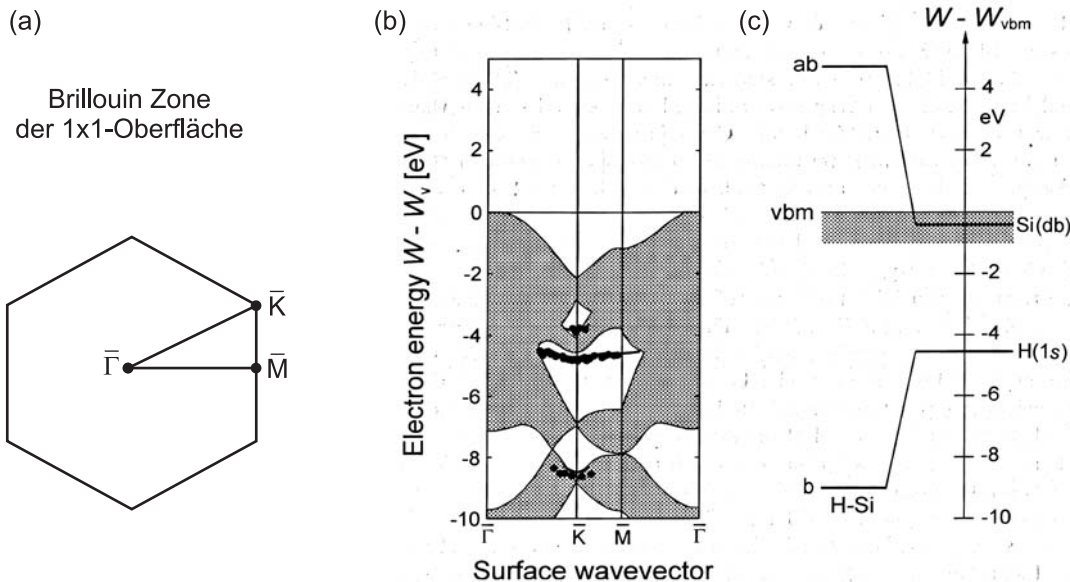
**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche: (a) Sicht parallel zur [111]-Richtung und (b) um 90° gedreht mit Sicht auf die (111)-Fläche.



**Abbildung 2.2:** Analyse der Si(111) $1 \times 1$ -H-Oberfläche mittels verschiedener gegenüber der Oberfläche empfindlicher Methoden: (a) Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) [92], (b) Rastertunnelmikroskopie (STM) [93] und (c) Photoelektronenspektroskopie (SXPS;  $h\nu = 130$  eV) [94].

ben der Emission von Silizium-Atomen aus dem Volumen des Materials (B = “bulk“) ist eine chemisch verschobene Komponente (S2 = “surface“) zu erkennen, die auf die Bindungen der Silizium-Oberflächenatome zum Wasserstoff zurückzuführen ist. Diese Komponente ist aufgrund der partiell positiven Ladung der mit Wasserstoff terminierten Silizium-Oberflächenatome um +0.14 eV zu höheren Energien verschoben. Diese oberflächen-spezifische, relativ zur Volumen-Komponente beobachtete chemische Verschiebung einer Komponente der Rumpfniveau-Emission wird im Allgemeinen als SCLS (SCLS = “surface core level shift“) bezeichnet. Die Ursache der zweiten für die Anpassung der Emissionslinie notwendige oberflächen-spezifische Komponente (S1) ist bisher nicht vollständig geklärt.

### 2.1.2 Elektronische Eigenschaften



**Abbildung 2.3:** (a) Oberflächen-Brillouin-Zone der Si(111) $1 \times 1$ -H-Oberfläche. (b) Oberflächen-Bandstruktur entlang der Hauptsymmetrierichtungen (die grau schraffierten Bereiche verdeutlichen die Projektion des Valenzbandes im Volumen auf die Oberfläche) und (c) Molekül-Orbital-Schema (“surface molecule approach“) der Si(111) $1 \times 1$ -H-Oberfläche [5].

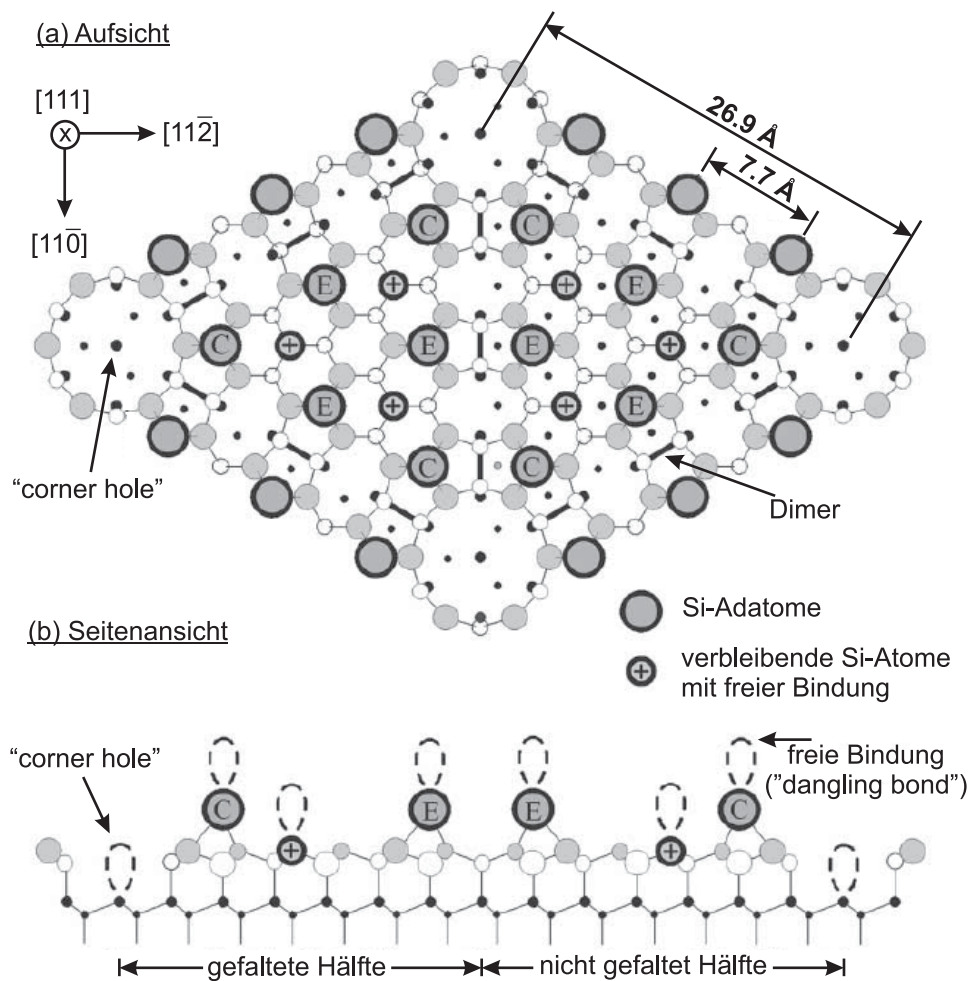
Neben der chemischen Passivierung der freien Bindungen an der Oberfläche bietet die Wasserstoff-Terminierung auch eine elektronische Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche. Elektrische Messungen zeigen, dass die Passivierung der Oberfläche mit Wasserstoff zu einer deutlichen Reduktion der Dichte an Oberflächenzuständen führt [95]. Abbildung 2.3 (b) zeigt die Oberflächen-Bandstruktur der besetzten Zustände entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Oberflächen Brillouin Zone (siehe Abbildung 2.3 (a)) auf der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche. Dort ist zu erkennen, dass an der Oberfläche keine besetzten Zustände existieren, die in der Energielücke des Volumens liegen [5]. Innerhalb der Projektion des Valenzbandes im Volumen auf die 1 × 1-Oberfläche sind um den  $\bar{K}$  und  $\bar{M}$  Punkt drei nahezu dispersionslose Oberflächenzustände vorhanden. Berechnungen der Struktur der Molekül-Orbitale an der Oberfläche (“surface molecule approach“) bestätigen dies und ergeben, dass die Si-H-Bindungen der Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche elektronische Zustände bilden, die außerhalb der fundamentalen Bandlücke des Siliziums liegen [5]. Abbildung 2.3 (c) verdeutlicht, dass sich die bindenden (b) und anti-bindenden (ab) Si-H-Zustände 8.96 eV unterhalb bzw. 4.67 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befinden [5]. Die Abwesenheit von elektronischen Zuständen in der Bandlücke hat zur Folge, dass ideal Wasserstoff terminierte Silizium (111)-Oberflächen keine Bandverbiegung an der Oberfläche aufweisen und somit für dieses System die Oberfläche mit einer sogenannten Flachbandsituation vorliegt.

## 2.2 Die Si(111)7 × 7-Oberfläche

In der Oberflächenforschung wird häufig die 7 × 7 Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche verwendet. Der große Vorteil dieser Oberfläche ist, dass sie absolut frei von Verunreinigungen hergestellt werden kann. Ein Nachteil ist jedoch, dass diese Modifikation der Oberfläche nur über einen aufwendigen Hochtemperatur-Heizprozess im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert werden kann und diese Oberfläche nur dort stabil bleibt.

### 2.2.1 Struktur

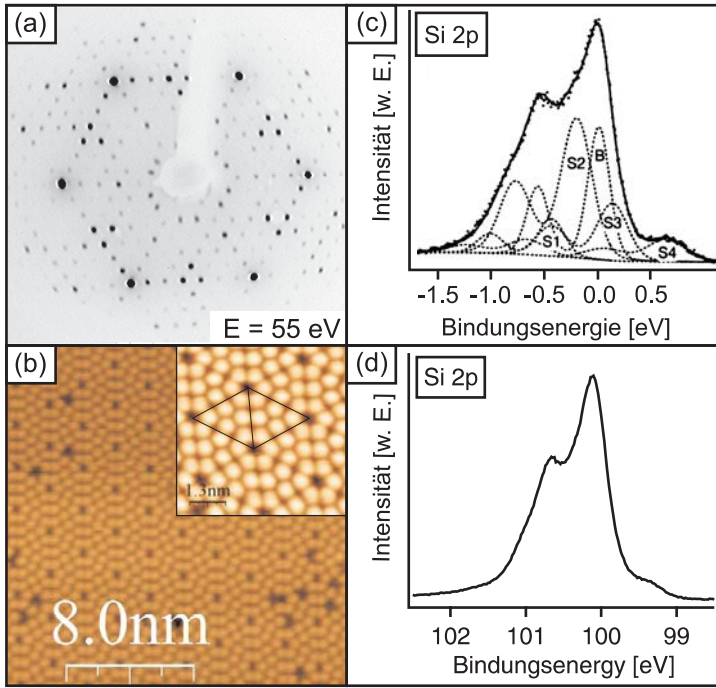
Die Struktur der Si(111)7 × 7-Oberfläche ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt, (a) in Sicht parallel zur [111]-Richtung und (b) um 90° gedreht in Seitenansicht zur (111)-Fläche. Dieses bis heute akzeptierte Modell der 7 × 7-Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche haben Takayanagi *et al.* [96, 97] 1985 vorgeschlagen und wird als DAS-Strukturmodell (DAS = “dimer-adatom-stacking fault“) bezeichnet. Jede Oberflächeneinheit zelle der 7 × 7-Rekonstruktion besteht aus einer gefalteten (“faultet half“ - hier sitzen die Silizium Adatome auf Plätzen, die zur den regulären Gitterplätzen der Volumen-Kristallstruktur versetzt sind) und einer nicht gefalteten Halb-Zelle (“unfaultet half“ - hier sitzen die Silizium Adatome auf den regulären Gitterplätzen der Volumen-Kristallstruktur). Die Kantenlänge einer Halb-Zelle beträgt  $7 \cdot 3.84 \text{ \AA} = 26.9 \text{ \AA}$  und die Halb-Zellen sind jeweils durch einer Reihe von Dimeren und Löchern (“corner holes“) an der Ecken der Halb-Zellen voneinander getrennt. Jede Halb-Zelle besitzt sechs Silizium-Adatome, die jeweils eine freie Bindung (“dangling bond“) besitzen, von denen drei an den Ecken (C = “corner“) und an den Rändern (E = “edge“) der Halb-Zelle angeordnet sind. Zusätzlich sind in jeder Halb-Zelle drei Atome in der zweiten Lage (“Si rest atoms“) mit ebenfalls einer freien Bindung vorhanden. Eine weitere freie Bindung befindet sich in jedem Loch an den Ecken der Halb-Zelle. Somit liegen für die 7 × 7-Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche 19 freie Bindungen pro Oberflächeneinheit zelle vor, davon insgesamt 12 an Silizium-Adatomen, sechs an Silizium-Atomen der zweiten Lage und eine in der Ecke. Die Ursache für die Ausbildung dieser



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des von Takayanagi *et al.* [96, 97] vorgeschlagenen DAS-Strukturmodells (DAS = Dimer-Adatom-Stacking fault) der Si(111)7 × 7-Oberfläche: (a) Sicht parallel zur [111]-Richtung und (b) um 90° gedreht in Seitenansicht. Jede Oberflächeneinheit besteht aus einer gefalteten und einer nicht gefalteten Halb-Zelle von denen jede sechs Silizium-Adatome, drei jeweils an den Ecken (C = “corner”) und den Rändern (E = “edge”), besitzt. Eine Oberflächeneinheit besitzt 19 freie Bindungen (“dangling bond”) von denen insgesamt 12 an Silizium-Adatomen, sechs an Silizium-Atomen der zweiten Lage und eine in jeder Ecke positioniert sind.

komplizierten Struktur der Silizium (111)-Oberfläche ist energetisch begründet. Für eine nicht rekonstruierte 1 × 1-Oberfläche liegen auf der gleichen Fläche 49 freie Bindungen vor, für die 7 × 7-Oberfläche nur 19. Die 7 × 7-Rekonstruktion der Oberfläche führt somit zur einer deutlichen Reduzierung der freien Bindungen auf der Oberfläche und dadurch zu einer erheblichen Verringerung der Oberflächen-Energie [5].

Abbildung 2.5 zeigt die Ergebnisse der Analyse der Si(111)7 × 7-Oberfläche mit verschiedenen oberflächenempfindlichen Messmethoden. Das LEED-Bild (a) und STM-Bild (b) zeigen die komplizierte Struktur der Si(111)7 × 7-Oberfläche. Die beiden Hälften der Oberflächeneinheit der 7 × 7-Rekonstruktion können experimentell mit dem Rastertunnelmikroskop unterschieden werden (siehe Vergrößerung) [98]. Die Photoelektronen-Spektren des Si 2p-Rumpfniveau ((c) und (d)) der Si-(111)-7 × 7 rekonstruierten Oberfläche zeigen die für diese Oberfläche bekannte Struktur, die auf Emissionen von fünf verschiedenen Komponenten zurückzuführen ist [94, 99–



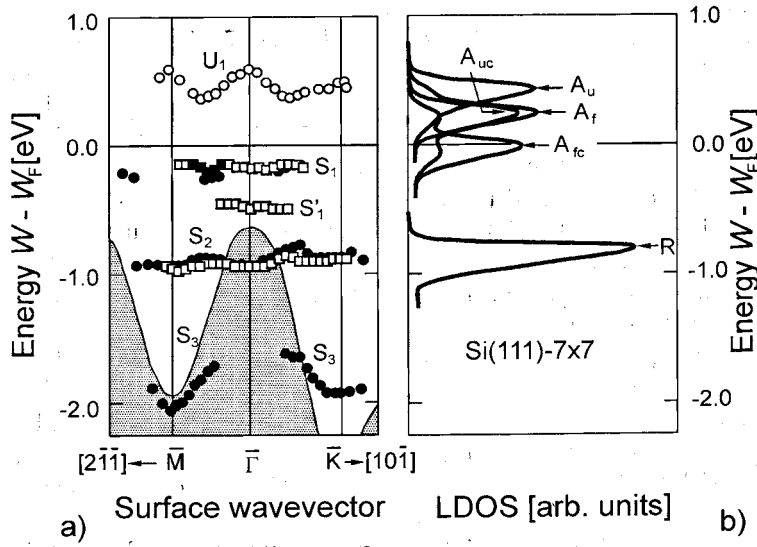
**Abbildung 2.5:** Analyse der Si(111)7 × 7-Oberfläche mittels verschiedener gegenüber der Oberfläche empfindlicher Methoden: (a) Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), (b) Rastertunnelmikroskopie (STM), (c) Photoelektronenspektroskopie (SXPS;  $h\nu = 130 \text{ eV}$ ) [94] und (d) zum Vergleich Photoelektronenspektroskopie einer eigenen Messung (SXPS;  $h\nu = 140 \text{ eV}$ ).

101]. Neben der Emission von Silizium-Volumenatomen (B) werden die chemisch hierzu verschobenen Emissionen den Silizium-Adatomen (S1), den Atomen aus der zweiten Lage (S2), den Dimer-Atomen (S3) und den Silizium-“rest“-Atomen (S4) zugeordnet.

### 2.2.2 Elektronische Eigenschaften

Die elektronische Struktur der Si(111)7 × 7 rekonstruierten Oberfläche wird von den aufgrund der DAS-Struktur auf der Oberfläche vorliegenden freien Bindungen an den Silizium-Adatomen und den Silizium-“rest“-Atomen bestimmt. Abbildung 2.6 (a) zeigt die Oberflächen-Bandstruktur entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Oberflächen Brillouin Zone der Si(111)7 × 7-Oberfläche [5]. Dort ist zu erkennen, dass auf der Si(111)7 × 7-Oberfläche vier verschiedene Bänder existieren. Das als  $S_1$  bezeichnete Band ist auf besetzte Zustände an der Oberfläche zurückzuführen, die an den Silizium-Adatomen lokalisiert sind. Dasselbe gilt für das unbesetzte Band  $U_1$ . Das Band  $S_1$  erstreckt sich bis oberhalb des Fermi-niveaus und besitzt somit einen metallischen Charakter. Dieses metallische Band ist dafür verantwortlich, dass auf der Si(111)7 × 7-Oberfläche das Fermi-niveau ungefähr  $0.7 \text{ eV}$  oberhalb des Valenzbandmaximums des Volumens gepinnt ist [5]. Das nahezu dispersionslose Band  $S_2$  wird von den elektronischen Zuständen der in der 7 × 7-Struktur enthaltenen sechs Silizium-“rest“-Atome gebildet. Diese elektronischen Zustände liegen deutlich unterhalb des Fermi-niveaus und sind daher vollständig besetzt. Das Band  $S_3$  zeigt im Gegensatz dazu eine leichte Dispersion und wird von den Bindungen der Adatome zu den Atomen der zweiten Lage abgeleitet.

Abbildung 2.6 (b) zeigt die berechnete lokale Zustandsdichte (LDOS = “local density of states“) der Si(111)7 × 7-Oberfläche. Die mit “R“ bezeichnete Zustandsdichte wird auf die Silizium-“rest“-Atome, die mit “A“ bezeichnete Zustandsdichte auf die Silizium-Adatome der Si(111)7 × 7 DAS-Struktur zurückgeführt. Die Indizes (u, f, und c) der Silizium-Adatom-Zustandsdichten bezeichnet die Position der Atome auf der Oberfläche: u und f stehen für die Silizium-Adatome auf den Flächen der gefalteten (f = “faultet“) bzw. nicht gefalteten (u =



**Abbildung 2.6:** (a) Oberflächen-Bandstruktur entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Oberflächen Brillouin Zone der  $1 \times 1$ -Oberfläche (die grau schraffierten Bereiche verdeutlichen die Projektion des Valenzbandes im Volumen auf die Oberfläche). (b) Berechnete lokale Zustandsdichte (LDOS = “local density of states”) der Silizium-“rest“-Atome (R) und der Silizium-Adatome (A) auf der  $Si(111)7 \times 7$ -Oberfläche. Die Indizes (u, f, und c) bezeichnen die Position der Atome auf der Oberfläche: f = “faultet“- bzw. u = “unfaultet“-Halb-Zelle; c = Silizium-Adatome um ein “corner hole“ [5].

“unfaultet“) Halb-Zelle und c bezeichnet die Silizium-Adatome um ein “corner hole“. Die Darstellung der Zustandsdichten zeigt deutlich, dass die Oberflächenzustände der Silizium-“rest“-Atome und der Atome an den Ecken der Halb-Zellen (“corner hole“) vollständig besetzt sind. Die je Oberflächen-Einheitszelle verbleibenden fünf Elektronen verteilen sich auf die Silizium-Adatome, wobei hier die Adatome um eine “corner hole“ klar bevorzugt werden.

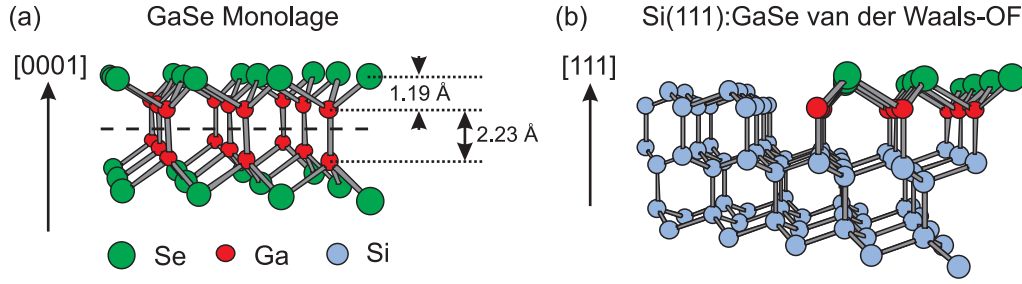
## 2.3 Die $Si(111):GaSe$ -Oberfläche

Die  $Si(111):GaSe$ -Oberfläche ist eine neuartige Modifikation der Silizium (111)-Oberfläche und in Folge der Entwicklung der Quasi-van der Waals-Epitaxie mit den Untersuchungen zum epitaktischen Wachstums von GaSe auf Silizium (111)-Substraten bekannt geworden.

### 2.3.1 Struktur

Die besondere Struktur der  $Si(111):GaSe$ -Oberfläche ist im Jahr 1997 von der Gruppe um Edrrief *et al.* aufgeklärt [62, 63, 76] und später durch die Arbeiten von Meng *et al.* bestätigt worden [78, 79]. Das aus diesen Informationen entwickelte Strukturmodell der  $Si(111):GaSe$ -Oberfläche ist schematisch in Abbildung 2.7 im Vergleich zu der Struktur einer Lage eines GaSe Einkristalls dargestellt und verdeutlicht die van der Waals-artigen Eigenschaften der  $Si(111):GaSe$ -Oberfläche. Die Struktur der  $Si(111):GaSe$ -Oberfläche ist charakterisiert durch eine Lage von Gallium-Atomen zwischen der obersten Lage der Silizium (111)-Oberflächenatome und einer äußeren Lage von Selen-Atomen [62, 63, 76, 78, 79]. Jedes Gallium-Atom befindet sich in einem Abstand von  $2.35 \pm 0.02 \text{ \AA}$  direkt oberhalb eines der Silizium (111)-Oberflächenatoms. Die Selen-Atome sind relativ zur Oberflächennormalen in  $[11\bar{2}]$ -Richtung in einem Winkel von  $65^\circ$  und in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung in einem Winkel von  $77^\circ$  angeordnet. Die Ga-Se-Lage auf der Silizium (111)-Oberfläche hat eine nahezu identische Struktur wie die entlang der Ga-Ga-Bindungen aufgetrennte Se-Ga-Ga-Se Schicht eines GaSe-Einkristalls (siehe Abbildung 2.7). Eine solche hypothetisch isolierte halbe Lage einer Schicht eines GaSe-Einkristalls besitzt eine hexagonale Anordnung von einfach besetzten freien Gallium-Bindungen, die einen Abstand von  $3.74 \text{ \AA}$  haben. Dieser Abstand ist der Gitterkonstante von  $3.84 \text{ \AA}$  der nicht rekonstruierten

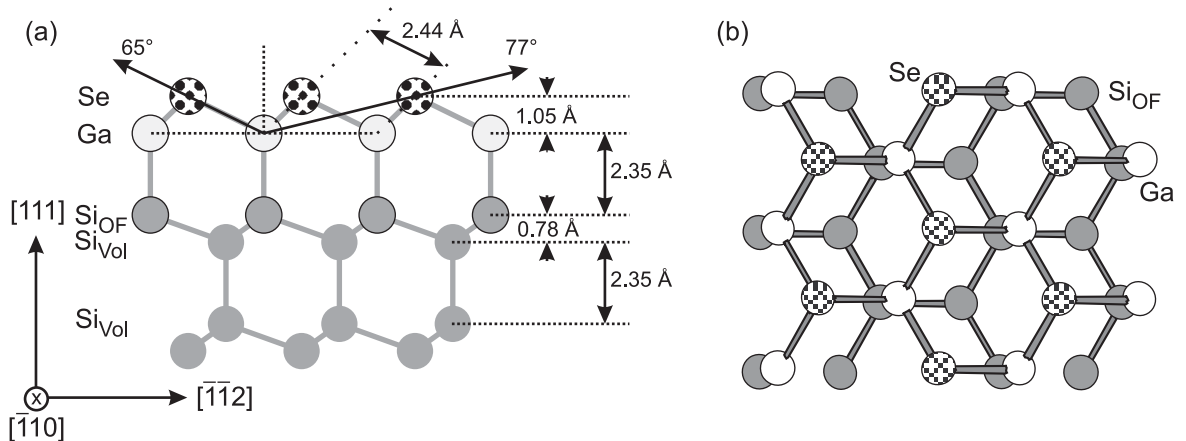




**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Struktur der Si(111):GaSe Oberfläche im Vergleich zu der Struktur einer Lage eines GaSe Einkristalls. Alle freien Bindungen der Silizium (111)-Oberfläche werden durch die Ga-Se-“Halblage“ abgesättigt und führen zu einer idealen chemischen Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche.

Silizium (111)-Oberfläche sehr ähnlich. Bringt man die isolierte halbe Lage einer Schicht eines GaSe-Einkristalls auf die Silizium (111)-Oberfläche auf, so wird jede freie Bindung der Silizium (111)-Oberfläche von einer freien Bindung eines Gallium-Atoms der Ga-Se-Halblage abgesättigt. Diese Erweiterung des Ga-Ga-Bindungsabstandes um 2.6 % führt dazu, dass die Selen-Atome im Vergleich zum GaSe-Einkristall eine andere vertikale Position einnehmen und der vertikale Abstand gegenüber den Gallium-Atomen von 1.19 Å im GaSe Einkristall auf  $1.05 \pm 0.02$  Å in der Si(111):GaSe-Oberfläche abnimmt. Ebenso verändert sich der atomare Abstand der Ga-Se-Bindung von 2.47 Å im GaSe Einkristall auf  $2.44 \pm 0.01$  Å in der Si(111):GaSe-Oberfläche. In Abbildung 2.8 sind die atomaren Positionen der Si(111):GaSe Oberfläche, wie sie in der Literatur beschrieben werden, schematisch dargestellt.

Alle Silizium-Oberflächenatome sind vierfach kovalent gebunden, wobei jeweils eine Bindung zu einem Gallium-Atom auf der Oberfläche und die drei weiteren Bindungen zu den Silizium-Atomen der darunter liegenden Schicht vorliegen. Jedes Gallium-Atom hat einen Silizium- und drei Selen-Bindungspartner, während jedes Selen-Atom zu drei Gallium-Atomen gebunden ist und ein doppelt besetztes freies Elektronenpaar (“lone pair orbital“) besitzt. Die drei Valenzelektronen des Gallium sind auf die eine Bindung zum Silizium (1 Elektron pro Bindung) und die drei Bindungen zum Selen ( $2/3$  Elektronen pro Bindung) aufgeteilt. Vier der sechs Valenzelektronen des Selen sind auf die drei Bindungen zum Gallium aufgeteilt ( $4/3$  Elektronen pro



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der atomaren Positionen der Si(111):GaSe Oberfläche, wie sie in der Literatur beschrieben werden [63, 76, 78, 79].

Bindung). Die zwei verbleibenden Valenzelektronen des Selen besetzen ein freies Atomorbital, das senkrecht zur Oberfläche steht. Diese Aufteilung der Elektronen erfüllt die Elektronenkonfigurationsregel (“electron counting rule“) [102], womit alle chemischen Bindungen abgesättigt sind.

Die mit GaSe bedeckte Silizium (111)-Oberfläche bietet somit eine chemische Passivierung des Silizium-Substrates und ist auch außerhalb des Vakuums stabil. Selbst nach einer Lagerung von 30 Tagen an der Luft ist nahezu keine Oxidation der Silizium-Oberfläche zu beobachten [83]. Im Gegensatz dazu tritt bei Wasserstoff-terminierten Silizium-Oberflächen schon nach wenigen Minuten die Oxidation der Oberfläche ein. Die Si(111):GaSe-Oberflächen-Passivierung ist zudem bis zu Temperaturen von über 500°C stabil [78, 80]. Dies stellt einen weiteren klaren Vorteil gegenüber der Wasserstoff-Terminierung von Silizium-Oberflächen dar. Jedoch bleibt für die Si(111):GaSe-Oberfläche die Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegenüber der Abscheidung von Metallen oder anderen Halbleitermaterialien zu untersuchen (siehe Abschnitt III, Kapitel 7 und Kapitel 8).

### 2.3.2 Elektronische Eigenschaften

Zusätzlich zu der chemischen Passivierung wird von der Si(111):GaSe-Terminierung ebenfalls eine elektronische Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche erwartet (siehe hierzu Abschnitt II, Kapitel 5 und 6).



## 3 Halbleiter-Heterogrenzflächen

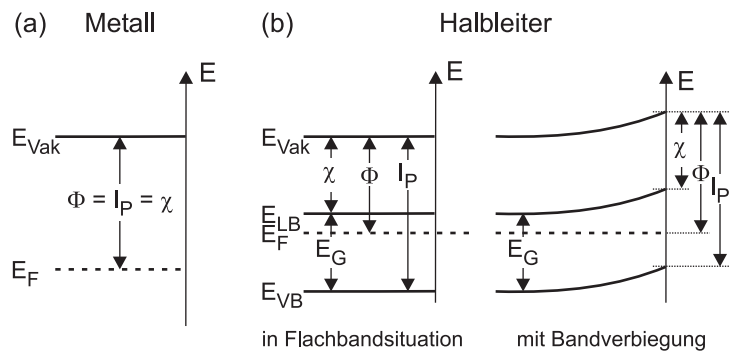
Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente befassen sich weitestgehend mit der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Halbleiter-Oberflächen und Heterogrenzflächen bezüglich der Grenzflächenreaktivität, der Oberflächenpotentiale und der Bandanpassung. Die hierfür relevanten physikalischen Grundlagen werden im Folgenden erläutert. Ein umfassender Überblick zu der Thematik von Ober- und Grenzflächen sowie von Halbleiterbauelementen findet sich in der Literatur [5, 103–110].

### 3.1 Definitionen und Bezugsgrößen

#### 3.1.1 Oberflächenpotentiale

Sowohl für Metalle als auch für Halbleiter gilt, dass der energetische Abstand zwischen dem Vakuumniveau  $E_{Vak}$  und dem Fermi-niveau  $E_F$  der Austrittsarbeit  $\Phi$  des entsprechenden Materials entspricht. Da die Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke  $E_G$  eines Halbleiters aber abhängig von dessen Dotierung ist, werden für die Beschreibung des Abstandes des Vakuumniveaus zu den Bandkanten zusätzliche Größen benötigt. Das Ionisationspotential  $I_P$  definiert den Abstand zwischen der Valenzbandoberkante  $E_{VB}$  und dem Vakuumniveau, die Elektronenaffinität  $\chi$  den Abstand zwischen der Leitungsbandunterkante  $E_{LB}$  und dem Vakuumniveau (siehe Abbildung 3.1 (b)). Bei einem Metall sind Austrittsarbeit, Ionisationspotential und Elektronenaffinität identisch (siehe Abbildung 3.1 (a)).

Für einen Halbleiter kann die energetische Situation an der Oberfläche anders sein als im Volumen des Materials. Streng genommen ist die Austrittsarbeit für einen Halbleiter nur an dessen Oberfläche definiert. Um den Verlauf der Potentiale zu beschreiben, wird in der Regel der Verlauf des Vakuumniveaus auch im Inneren des Halbleiters in das Bandenergiendiagramm eingezeichnet, wobei dieses einen festen Abstand zu den Bandkanten besitzt. Existiert eine Bandverbiegung an der Oberfläche eines Halbleiters, ändert sich der Abstand des Fermi-niveaus zu den Bandkanten und dem Vakuumniveau. Dies hat eine Änderung der Austrittsarbeit zur Folge, wohingegen das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität konstant bleiben (siehe Abbildung 3.1 (b)).



**Abbildung 3.1:** Die Oberflächenpotentiale eines (a) Metalls und (b) Halbleiters. Bei einem Metall sind die Austrittsarbeit  $\Phi$ , das Ionisationspotential  $I_P$  und die Elektronenaffinität  $\chi$  identisch. Bei einem Halbleiter ändert sich in Folge einer Bandverbiegung an der Oberfläche nur die Austrittsarbeit.

### 3.1.2 Bandverbiegung

Treten zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit in Kontakt, gleichen sich die beiden zuvor unterschiedlichen Positionen des Fermi-niveaus an und es fließen so lange Elektronen über die Grenzfläche, bis die Kontaktpotentialdifferenz ausgeglichen und ein thermisches Gleichgewicht erreicht ist. Bei Halbleitern können in Folge dieses Ladungsausgleiches sogenannte Randschichten entstehen, wodurch die positiven und negativen Ladungen räumlich voneinander getrennt werden und zu einer Bandverbiegung an der Oberfläche bzw. Grenzfläche führen. Je nach Art der hierbei auftretenden Ladungsverteilung unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Typen von Randschichten. Die Anreicherungsrandschicht entspricht einer Ansammlung von Majoritätsladungsträgern, die Verarmungsrandschicht ist nach dem Schottky-Modell eine Folge der Ionisation von Dotieratomen und die Inversionsrandschicht entsteht bei einer Ansammlung von Minoritätsladungsträgern an der Grenzfläche. Im Bereich der Bandverbiegung existiert, je nach Art der Dotierung des Halbleiters, ein positiver bzw. negativer Ladungshintergrund, weshalb dieser Bereich als Raumladungszone bezeichnet wird. Der maximale Wert einer Bandverbiegung wird als Diffusionsspannung bezeichnet (siehe Abbildung 3.3) und kann über die Lösung der Poisson-Gleichung unter Verwendung der “depletion approximation“ (hier wird angenommen, dass alle Donatoren ionisiert sind) bestimmt werden (siehe Gleichung 3.1).

$$V_d = \frac{q \cdot N_{D/A} \cdot W^2}{2 \cdot \epsilon \epsilon_0} \quad (3.1)$$

- $V_d$ : Maximale Diffusionsspannung.  $q$ : Elementarladung.  
 $N_{D/A}$ : Konzentration an Donatoren bzw. Akzeptoren.  
 $W$ : Ausdehnung der Raumladungszone.  
 $\epsilon$ : Relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters.  
 $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

Die Ausdehnung der Raumladungszone steht in Zusammenhang mit der Diffusionsspannung und der Konzentration der Donatoren bzw. Akzeptoren und beträgt typischer Weise  $\approx 100 \text{ \AA}$  ( $N_D \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) bis  $\approx 10000 \text{ \AA}$  ( $N_D \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Da für das gesamte System die Ladungsneutralität gewahrt sein muss, existieren an der Oberfläche bzw. auf der anderen Seite der Grenzfläche die den Ladungen in der Raumladungszone entsprechenden Gegenladungen, die in Form von unterschiedlichen Kontaktphasen wie z.B. Oberflächenzuständen, Metallen oder Halbleitern vorhanden sind. Die Kontaktphasen können sowohl positive als auch negative Ladungen aufnehmen, zeigen jedoch eine unterschiedliche Ladungsverteilung. Bei einem Metall bleiben die Ladungen auf den grenznahen Bereich beschränkt ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ), während bei Oberflächenzuständen die Gegenladungen unmittelbar an der Halbleiter-Oberfläche lokalisiert sind.

Bei der Betrachtung von Halbleitergrenzflächen muss jedoch generell zwischen Bandverbiegungen und Barrieren unterschieden werden. Eine Bandverbiegung kann eine Folge einer Barriere sein, umgekehrtes gilt jedoch nicht, sodass eine Barriere existieren kann, auch wenn keine Bandverbiegung vorliegt. Barrieren treten an Grenzflächen zwischen zwei unterschiedlichen Materialien auf und stellen einen Sprung im Verlauf der Bandkanten des Bandenergiendiagramms dar. Bei Grenzflächen gleicher Materialien, z.B. einer p/n-Homodiode, verlaufen die Bandkanten dagegen stetig und differenzierbar und es existieren keine Barrieren. Dass die Ladungsträger hier dennoch daran gehindert werden, die Grenzfläche zu passieren, ist nur eine Folge der Bandverbiegung aufgrund der unterschiedlichen Dotierung des Halbleiters auf beiden Seiten der Grenzfläche.

### 3.1.3 Grenzflächendipolpotentiale

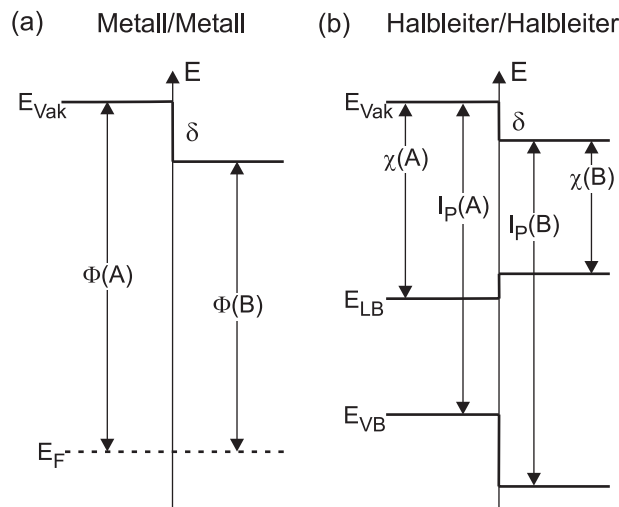
Bei der Kontaktbildung unterschiedlicher Materialien kann ein Grenzflächendipol entstehen. Dies ist z.B. beim Kontakt zweier Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit der Fall. Dort gleichen sich im thermodynamischen Gleichgewicht die Fermi-niveaus an, wobei Ladungen über die Grenzfläche fließen, die sehr nahe an der Grenzfläche ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) lokalisiert sind. Hierbei kommt es zu einem Sprung im Verlauf des Vakuumniveaus und es entsteht ein elektrisches Dipolpotential  $\delta$  an der Grenzfläche, das aufgrund der Differenz der Austrittsarbeiten vorliegende das Kontaktpotential kompensiert (siehe Abbildung 3.2 (a)).

Auch an der Grenzfläche zwischen zwei Halbleitern kann ein Grenzflächendipol entstehen, der analog zu der Grenzfläche zwischen zwei Metallen das Kontaktpotential kompensiert. Allerdings kann bei den Halbleitern der Grenzflächendipol nicht aus der Differenz der Austrittsarbeiten abgeleitet werden, da diese für Halbleiter keine feste Größe darstellt (siehe oben). Für die Bestimmung des Dipolpotentials einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche muss deshalb die Bandanpassung (siehe Kapitel 3.3.1) der entsprechenden Grenzfläche bekannt sein. Aus dieser und dem konstanten Abstand der Bandkanten zum Vakuumniveau (siehe Kapitel 3.1.1) resultiert dann das Dipolpotential an der Grenzfläche (siehe Abbildung 3.2 (b)). Die Größe des Grenzflächendipols hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf die Bandanpassung an der Grenzfläche.

An vielen Halbleiter-Grenzflächen treten unterschiedliche Beiträge gleichzeitig auf, die in der Summe das Dipolpotential an der Grenzfläche bestimmen, aber nur bedingt voneinander getrennt werden können.

Der “elektrische Grenzflächendipol“ resultiert aus einem Ladungstransfer über die Grenzfläche der beiden Halbleiter hinweg. Die übertragenen Ladungen bleiben dabei an der Grenzfläche lokalisiert, sodass der Dipol senkrecht zur Grenzfläche nur eine Ausdehnung von wenigen Ångström hat. Mit diesem Dipol ist ein quasi stufenförmiger Potentialsprung über die Grenzfläche verbunden, der die gesamte Bandstruktur des einen Halbleiters gegenüber der des anderen verschiebt und damit die Bandanpassung beeinflusst.

Der “strukturelle Grenzflächendipol“ resultiert dagegen aus unterschiedlich geladenen Atomen von Halbleiter-Oberflächen und nimmt für verschiedene Orientierungen andere Werte an. Dies ist insbesondere für die ionisch gebundenen Verbindungshalbleiter der Fall. Die Existenz eines strukturellen Dipols wird hier besonders aufgrund der starken Abhängigkeit der Elek-



**Abbildung 3.2:** Kontaktbildung unterschiedlicher Materialien unter Bildung eines Grenzflächendipols: (a) Kontakt zwischen zwei Metallen mit unterschiedlicher Austrittsarbeit; (b) Kontakt zwischen zwei Halbleitern mit unterschiedlichen Oberflächenpotentialen.

tronenaffinitäten von der Orientierung der Oberfläche deutlich. In die polaren Richtungen der Kristallstruktur wird daher eine orientierungsabhängige Variation der Elektronenaffinität beobachtet. Für GaAs in der Zinkblende-Struktur variiert die Elektronenaffinität zwischen der (111)- und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )-Richtung um  $\sim 0.50$  eV [111]. Eine ähnliche Variation ist für die Elementhalbleiter wie Silizium bekannt [112]. Ist der Einfluss des elektronischen Grenzflächendipols nur gering, spiegelt sich der strukturelle Grenzflächendipol in dem Einfluss der entsprechenden polaren Flächen auf die Bandanpassung wieder.

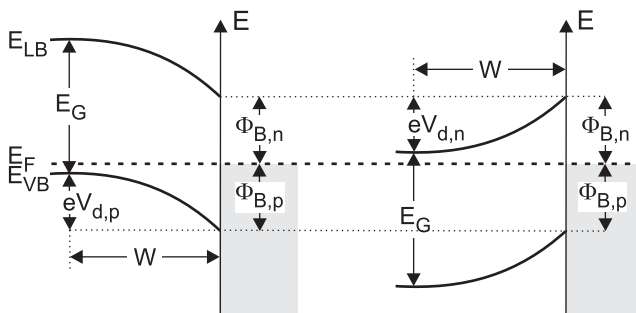
## 3.2 Halbleiter/Metall-Grenzflächen

Halbleiter/Metall-Grenzflächen kommen in der Halbleitertechnologie vielfach zum Einsatz und sind unerlässlich um Halbleiter elektrisch zu kontaktieren. In der Regel wird dabei ein möglichst verlustfreier Ladungstransport über die Grenzfläche in beide Richtungen angestrebt (“Ohm’scher Kontakt“). Aber auch die gleichrichtenden Eigenschaften von Halbleiter/Metall-Grenzflächen, die erstmal von Ferdinand Braun im Jahr 1874 beobachtet wurden [113], kommen häufig zum Einsatz.

### 3.2.1 Barrieren

Die Barrieren an Halbleiter/Metall-Grenzflächen werden als Schottky-Barrieren bezeichnet und im Folgenden mit  $\Phi_{B,p}$  und  $\Phi_{B,n}$  abgekürzt. Die Barrieren beschreiben den Abstand der Bandkanten zum Fermi-niveau an der Grenzfläche, wobei  $\Phi_{B,p}$  für den Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau und  $\Phi_{B,n}$  für den Abstand des Leitungsbandminimums zum Fermi-niveau steht (siehe Abbildung 3.3). Hieraus folgt, dass die Summe der Barrieren an einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche der Energielücke des Halbleiters entspricht (siehe Gleichung 3.3). Die Barrierenhöhen sind unabhängig von der Dotierung des Halbleiters, also ebenfalls von der Größe und der Richtung der auftretenden Bandverbiegung, und somit charakteristisch für eine bestimmte Kombination von Metall und Halbleiter.

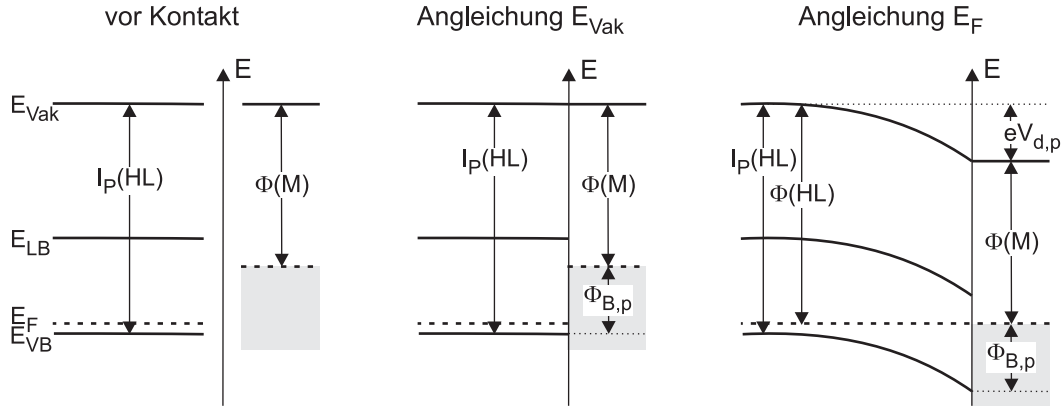
(a) p-Halbleiter / Metall (b) n-Halbleiter / Metall



**Abbildung 3.3:** Bandanpassungen für verschiedene Halbleiter/Metall-Grenzflächen mit den daraus resultierenden Barrieren  $\Phi_{B,p}$  und  $\Phi_{B,n}$ : (a) p-Halbleiter/Metall; (b) n-Halbleiter/Metall.

### 3.2.2 Das Schottky-Modell

Im Jahr 1939 lieferte Walter Schottky das erste Modell zur Erklärung der Entstehung von Barrieren und deren Größe an Halbleiter/Metall-Grenzflächen [114]. Dieses Modell beruht auf der zentralen Annahme, dass die Bandanpassung durch die Angleichung der Vakuumniveaus von Metall und Halbleiter erfolgt (diese Annahme wird als Elektronenaffinitätsregel bezeichnet) und



**Abbildung 3.4:** Bandanpassung einer p-Halbleiter/Metall-Grenzfläche nach dem Schottky-Modell (Elektronenaffinitätsregel). Die Differenz der Ionisationspotentiale  $I_P$  ergibt die Barrierenhöhe für die Löcher  $\Phi_{B,p}$  und die Differenz der Elektronenaffinitäten  $\chi$  die Barrierenhöhe für Elektronen  $\Phi_{B,n}$  (hier nicht dargestellt). Aus der Differenz der Austrittsarbeiten  $\Phi$  der beiden Materialien ergibt sich die Bandverbiegung  $eV_{d,p}$ .

stellt somit eine einfache Regel für die Vorhersage von Bandanpassungen an Halbleiter/Metall-Grenzflächen dar. Im Rahmen des Schottky-Modells gelten für die Barrierenhöhen unabhängig von der Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke im Volumen des Halbleiters die in Gleichung 3.2 gegebenen Zusammenhänge, aus deren Addition Gleichung 3.3 folgt.

$$\begin{aligned}\Phi_{B,p} &= I_P(HL) - \Phi(M) = I_P(HL) - I_P(M) \\ \Phi_{B,n} &= \Phi(M) - \chi(HL) = \chi(M) - \chi(HL)\end{aligned}\tag{3.2}$$

$$\Phi_{B,p} + \Phi_{B,n} = E_G\tag{3.3}$$

Aufgrund des Transfers von Elektronen über die Grenzfläche, vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zum Material mit der größeren Austrittsarbeit, werden die Dotieratome im Grenzflächenbereich des Halbleiters ionisiert und es bildet sich eine Raumladungszone. Nach dem Schottky-Modell kann die Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Materialien vollständig durch diese Bandverbiegung kompensiert werden. Abbildung 3.4 zeigt die Bandanpassung nach dem Schottky-Modell anhand einer p-Halbleiter/Metall-Grenzfläche.

Für den Fall, dass die Austrittsarbeit des Metalls zwischen der Elektronenaffinität und dem Ionisationspotential des Halbleiters liegt, existiert ein linearer Zusammenhang zwischen den Barrierenhöhen und der Austrittsarbeit des Metalls (siehe Gleichung 3.2). Die Steigung der sich hieraus ergebenden Geraden wird als Grenzflächenindex  $S$  bezeichnet und beträgt nach der Elektronenaffinitätsregel  $S = 1$ . (Schottky-Limit). Anhand der Austrittsarbeit des Metalls können mit diesem Modell Aussagen über die Barrierenhöhen an einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche getroffen werden, wobei die maximale Barrierenhöhe durch die Größe der Energielücke des Halbleiters gegeben ist. Liegt das Fermi-niveau des Metalls bei der Angleichung der Vakuumniveaus außerhalb der Energielücke des Halbleiters, kann die Differenz der Austrittsarbeiten nur zum Teil über die Bandverbiegung ausgeglichen werden. Aufgrund der hohen Ladungskonzentration an der Grenzfläche (es werden neben der Ionisation der Dotieratome zusätzliche Ladungen in das Leitungs- bzw. Valenzband transferiert) entsteht zusätzlich ein stärker an der Grenzfläche lokalisierter Ladungsdipol, der den verbleibenden Teil der Austrittsarbeitsdifferenz ausgleicht.

Die grundlegende Schwäche des Schottky-Modells ist die Tatsache, dass für die Voraussage einer Grenzflächeneigenschaft, den Barrierenhöhen, reine Oberflächeneigenschaften der Materialien, die Austrittsarbeit bzw. Elektronenaffinität, angewendet werden. Diese Oberflächeneigenschaften sind jedoch stark abhängig von der atomaren Struktur der Oberfläche und somit von der Ladungsverteilung an der Oberfläche, sodass diese Größen, aufgrund von Rekonstruktionen oder Relaxationen zur Minimierung der Oberflächenenergie, sich bei der Ausbildung einer Grenzfläche ändern können. Um diesen Schwachpunkt zu umgehen, werden die Schottky Barrierenhöhen in der Regel daher nicht gegenüber der Austrittsarbeit der Metalle, sondern gegenüber deren Elektronegativitäten oder der Differenz der Elektronegativitäten der Metalle zum entsprechenden Halbleiter-Substrat aufgetragen (siehe z.B. [5, 110] oder Abbildung 8.24 auf Seite 154). Die Elektronegativitäten stellen ein Maß für den Elektronentransfer bei polaren Bindungen dar. Aber auch mit dieser Auftragung ergibt sich in der Regel eine wesentliche Abweichung zu der Schottky Barrierenhöhe, wie sie nach der Elektronenaffinitätsregel zu erwarten wäre ( $S < 1$ ).

### 3.2.3 Fermi-Level-Pinning

Die vom Schottky-Limit abweichende Variation der Barrierenhöhen mit der Austrittsarbeit des Metalls wird als “Fermi-Level-Pinning“ bezeichnet. Ein Wert von  $S \sim 1$  wird vor allem für eher ionisch gebundene Verbindungshalbleiter wie ZnS oder ZnSe beobachtet. Die kovalent gebundenen Halbleiter wie Silizium zeigen dagegen Werte, die deutlich kleiner sind ( $S < 1$ ). Je kleiner der Wert von  $S$  ist, um so geringer ist die Variation der Schottky Barrierenhöhe mit der Variation der Austrittsarbeit des Metalls. Je nach der Größe der Abweichung vom Schottky-Limit ( $S = 1$ ) spricht man von unterschiedlich starkem Pinning. Im Jahr 1947 stellte Bardeen ein erstes Modell zur Erklärung des Phänomens des “Fermi-Level-Pinning“ vor [115]. Nach diesem Modell werden die Barrierenhöhen im Wesentlichen durch Oberflächenzustände innerhalb der Energielücke des Halbleiters bestimmt. Die Oberflächenzustände werden von nicht abgesättigten Bindungen an der Oberfläche oder durch die Bildung neuer intrinsischer Zustände bei der Grenzflächenbildung verursacht. Sie besitzen im Allgemeinen eine Energieverteilung und es existiert genau ein Energieniveau an der Oberfläche, für das die Oberflächenzustände keine Ladung tragen. Dieses Niveau wird als Ladungsneutralitätsniveau  $E_{CNL}$  (“charge neutrality level“ oder auch “branch point energy“) bezeichnet und liegt in der Regel in der Energielücke des Halbleiters<sup>1</sup>. Um die Ladungsneutralitätsbedingung zu gewährleisten, müssen die Ladungen der Oberflächenzustände exakt durch entsprechende Gegenladungen im Halbleiter ausgeglichen werden. Dies geschieht durch die Ionisation der Dotieratome im oberflächennahen Bereich, sodass eine Bandverbiegung entsteht und es zu der Bildung einer Raumladungszone kommt. Übersteigt die Konzentration an Oberflächenzuständen einen bestimmten Wert, stimmt die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche mit der Lage des Ladungsneutralitätsniveaus überein. Die hierfür notwendige Konzentration an Oberflächenzuständen beträgt je nach Dotierung um  $10^{13}$  bis  $10^{14}$  Zustände/eV cm<sup>2</sup>. Diese Konzentration ist um ungefähr eine Größenordnung geringer als die Anzahl an nicht abgesättigten Bindungen an der Oberfläche (für die Silizium (111)-Oberfläche z.B.  $7.83 \times 10^{14}$  Bindungen/cm<sup>2</sup>) und wird daher für viele Halbleiter-Oberflächen überschritten. Unabhängig von der Dotierung liegt bei derartigen Halbleitern das Fermi-niveau an der Oberfläche immer an der gleichen Position ( $E_F = E_{CNL}$ ) und man spricht von einer gepinnten Oberfläche.

---

<sup>1</sup>Die genaue Lage des Ladungsneutralitätsniveaus in der Energielücke hängt von den Details der Bandstruktur des Halbleiters ab und kann auf verschiedenste Art berechnet werden (siehe hierzu [5, 110]).

Wenn sich für alle Metalle die gleichen Barrierenhöhen ergeben spricht man vom Bardeen-Limit ( $S \sim 0$ ). Der für den Ausgleich der Kontaktpotentialdifferenz notwendige Austausch von Ladungsträgern wird auf der Seite des Halbleiters alleine durch die Oberflächenzustände vollzogen. Die Bandverbiegung im Halbleiter ändert sich dann auch nicht mehr, wenn durch die Abscheidung eines Metalls zusätzliche Ladungen auf die Oberfläche aufgebracht werden.

### 3.2.4 Metal Induced Gap States (MIGS)

Das aktuelle Modell zur Erklärung des Fermi Level Pinnings an Halbleiter/Metall-Grenzflächen beruht auf der Annahme, dass in Gegenwart einer Metallschicht die Wellenfunktionen des Metalls an die Wellenfunktionen des Halbleiters ankoppeln<sup>2</sup>. Dies hat zur Folge, dass in der Energielücke des Halbleiters eine auf den grenzflächennahen Bereich begrenzte Wellenfunktion erzeugt wird (die Eindringtiefe beträgt  $\sim 5 \text{ \AA}$ ), die mit Elektronen besetzt wird und somit Ladungen aufnehmen kann. Diese Zustände werden als metallinduzierte Bandlückenzustände oder “metal induced gap states” (MIGS) bezeichnet, die wie die Oberflächenzustände aus nicht abgesättigten Bindungen (“dangling bonds”) ein Ladungsneutralitätsniveau und eine Zustandsdichteverteilung besitzen. Die Beschreibung der MIGS geht auf ein von Heine 1965 vorgeschlagenes Modell zurück [116]. Tersoff verwendet die Theorie der MIGS zur Vorhersage von Schottky-Barrierenhöhen [117] und Louie *et al.* zeigen, wie das unterschiedliche Grenzflächenverhalten von Halbleitern auf die MIGS zurückgeführt werden kann [118]. Für kovalent gebundene Halbleiter wie Silizium ( $S < 1$ ) klingen die MIGS demnach langsamer ab als für die eher ionisch gebundenen Halbleitern mit einer eher größeren Energielücke wie ZnS oder ZnSe ( $S \sim 1$ ), sodass bei diesen eine geringere Zustandsdichte im Halbleiter induziert wird. Obwohl die Existenz der MIGS theoretisch unumstritten ist, ist eine experimentelle Bestätigung dieser Zustände schwierig und bisher nicht häufig gelungen. So haben z.B. First *et al.* mittels der Rastertunnelmikroskopie (STM) an metallischen Eisen-Clustern auf GaAs (110)-Spaltflächen Bandlückenzustände nachweisen können, die alle Eigenschaften des Kontinuums der MIGS besitzen [119].

Dieses und weitere Modelle (wie z.B. das von Spicer *et al.* entwickelte “unified defect model” [120, 121]) zur Beschreibung des Fermi Level Pinnings an Halbleiter/Metall-Grenzflächen gehen davon aus, dass die abgeschiedenen Metalle kristallographische Defekte im oberflächennahen Bereich des Halbleiter induzieren. Diese kompensieren einen Teil der Ladungen, die dazu nötig sind, die Kontaktpotentialdifferenz auszugleichen, sodass die Variation der Barrierenhöhen mit der Austrittsarbeit der Metalle kleiner ist ( $S < 1$ ) als ohne diese Defekte ( $S = 1$ ).

## 3.3 Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen

Die Eigenschaften von Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen stellen eine Schlüsselrolle für viele Halbleiterbauelemente, z.B. eine Leuchtdiode oder einen Halbleiterlaser, dar. Aufgrund des in der Vergangenheit stark angewachsenen Interesses an diesen Halbleiter-Heteroübergängen, ist das Bestreben eines genauen Verständnisses der Einflussgrößen auf die Bandanpassung dieser Grenzflächen von großer Bedeutung.

---

<sup>2</sup>Dies ist dann der Fall, wenn die Anschlussbedingung erfüllt ist. Die im Bereich der Energielücke des Halbleiters innerhalb des Metalls existierende oszillierende Wellenfunktion muss stetig und differenzierbar an die exponentiell abklingende Wellenfunktion des Halbleiters anknüpfen.

### 3.3.1 Barrieren

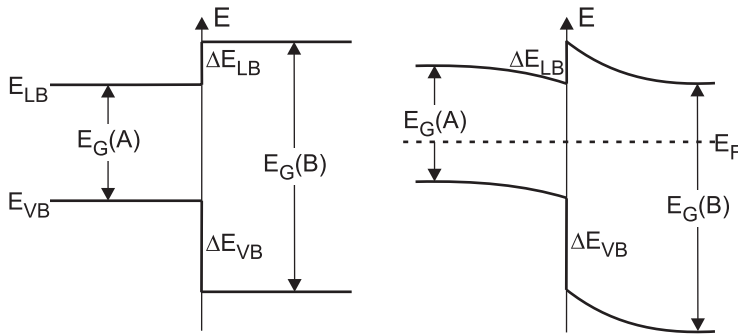
Die Barrieren an Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen werden als Leitungsband- und Valenzbanddiskontinuitäten bezeichnet und mit  $\Delta E_{LB}$  und  $\Delta E_{VB}$  abgekürzt. Die Barrieren, die sich bei der Kontaktierung zweier Halbleiter bilden, sind unabhängig von der Dotierung der kontaktierten Materialien und können gedanklich von der Ausbildung der Bandverbiegungen getrennt werden (siehe Abbildung 3.5 (a)). Die Dotierung der kontaktierten Halbleiter ist im Bandenergiediagramm an der Position des Fermi-niveaus in der Energielücke fern der Grenzfläche zu erkennen. Der Ladungsaustausch über die Grenzfläche kann zu einer Bandverbiegung im Bereich der Grenzfläche der beiden Halbleiter führen (siehe Abbildung 3.5 (b)). Die Anordnung der Bänder an einer Grenzfläche wird als Bandanpassung bezeichnet und für die Bandkantendiskontinuitäten und deren Vorzeichen gelten folgende Beziehungen:

$$\Delta E_{LB} + \Delta E_{VB} = E_G(B) - E_G(A) \quad (3.4)$$

$$\Delta E_{LB} > 0, \text{ wenn } E_{LB}(B) > E_{LB}(A)$$

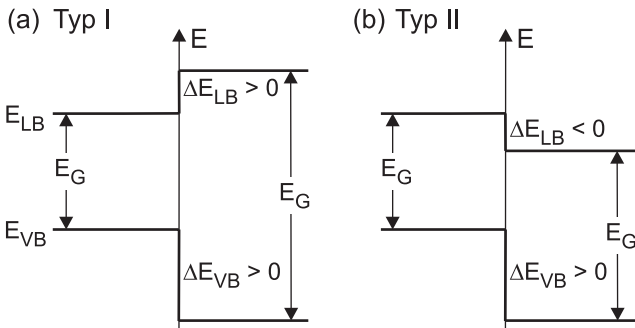
$$\Delta E_{VB} > 0, \text{ wenn } E_{VB}(A) > E_{VB}(B)$$

(a) Halbleiter A / Halbleiter B    (b) Halbleiter A / Halbleiter B



**Abbildung 3.5:** Bandanpassung an einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche: (a) Barrierenbildung ohne Ladungsaustausch. (b) Barrierenbildung mit Ladungsaustausch. Die Größe der Bandkantendiskontinuitäten  $\Delta E_{LB}$  und  $\Delta E_{VB}$  ist unabhängig von der Dotierung der kontaktierten Halbleiter.

Es kann zwischen zwei Arten der Bandanpassung unterschieden werden (siehe Abbildung 3.6). Bei der Typ I-Grenzfläche sind die Bandkantendiskontinuitäten größer als null <sup>3</sup>. Bei der Typ II-Grenzfläche besitzen die beiden Bandkantendiskontinuitäten entgegengesetzte Vorzeichen. Die symmetrische Bandanpassung, hier sind die beiden Bandkantendiskontinuitäten gleich groß, stellt einen Spezialfall der Typ I-Grenzfläche dar (hier nicht dargestellt).



**Abbildung 3.6:** (a) Typ I- und (b) Typ II-Bandanpassung einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche. Potentielle Bandverbiegungen an der Grenzfläche sind hier nicht berücksichtigt. Die symmetrische Bandanpassung,  $\Delta E_{LB} = \Delta E_{VB}$  (hier nicht dargestellt), ist ein Spezialfall der Typ I-Grenzfläche.

<sup>3</sup>Oder kleiner als null wenn die Anordnung der Halbleiter vertauscht wird.



### 3.3.2 Das Anderson-Modell

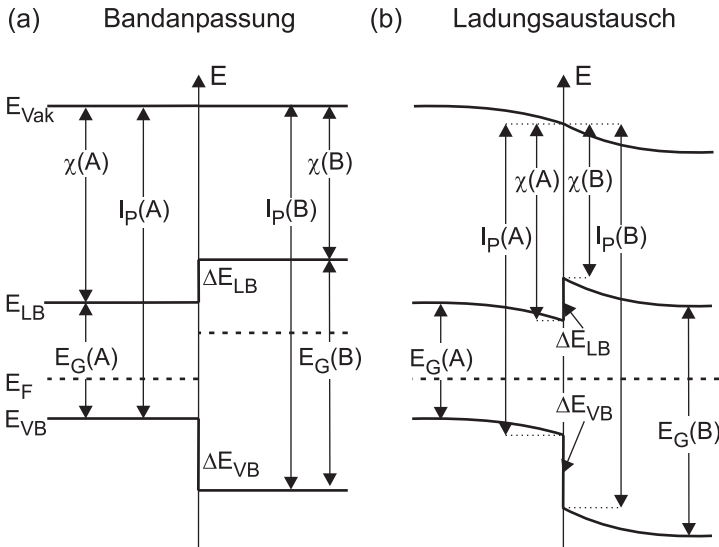
Das erste Modell zur Vorhersage von Bandanpassungen an Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen wurde 1962 von Anderson vorgeschlagen [122] und beruht analog zum Schottky-Modell auf der Elektronenaffinitätsregel, der Grenzflächenbildung über die Anpassung der Vakuumniveaus der beiden Halbleiter. Die Bandkantendiskontinuitäten  $\Delta E_{LB}$  und  $\Delta E_{VB}$  zwischen zwei Halbleitern A und B berechnen sich danach aus den in Gleichung 3.5 gegebenen Zusammenhängen. Die Abschätzung der Bandanpassung mit Hilfe des Anderson-Modells ist jedoch nur zulässig, wenn beim Kontakt der Halbleiter keine oder zumindest nur vernachlässigbar kleine Grenzflächendipole auftreten (siehe Abbildung 3.7).

$$\begin{aligned}\Delta E_{LB}(A, B) &= \chi(A) - \chi(B) \\ \Delta E_{VB}(A, B) &= I(B) - I(A)\end{aligned}\quad (3.5)$$

Die Bandanpassungen für Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen nach der Elektronenaffinitätsregel verhalten sich kommutativ (siehe Gleichung 3.6) und transitiv (siehe Gleichung 3.7).

$$\Delta E_{VB/LB}(A, B) = -\Delta E_{VB/LB}(B, A) \quad (3.6)$$

$$\Delta E_{VB/LB}(A, C) = \Delta E_{VB/LB}(A, B) + \Delta E_{VB/LB}(B, C) \quad (3.7)$$



**Abbildung 3.7:** Bandanpassung einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche nach dem Anderson-Modell (Elektronenaffinitätsregel) vor (a) und nach dem Ladungsaustausch (b) über die Grenzfläche. Die Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_{LB}$  entspricht der Differenz der Elektronenaffinitäten  $\chi$ , die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VB}$  der Differenz der Ionisationspotentiale  $I_P$ .

Prinzipiell unterscheiden sich die Barrieren der Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen nicht von denen der Halbleiter/Metall-Grenzflächen. Daher kann die Transitivität (Gleichung 3.7) auch dazu verwendet werden, die Bandanpassung zwischen zwei Halbleitern abzuschätzen, wenn die Barrierenhöhen beider Halbleiter mit dem gleichen Metall bekannt sind.

Obwohl bei der Elektronenaffinitätsregel die Bildung von Grenzflächendipolen vernachlässigt wird, ist diese Methode relativ erfolgreich und wird häufig verwendet. Diese Regeln sind immer dann gültig, wenn das Modell zur Abschätzung einer Bandanpassung ein lineares Modell ist, d.h. wenn die Barrierenhöhen linear von einer Größe abhängen.

Neben der Elektronenaffinitätsregel (Schottky-Modell, Anderson-Modell) kann mit jedem anderen Modell, das für ein Material ein Referenzniveau  $E_R$  definiert, nach Gleichung 3.8 die

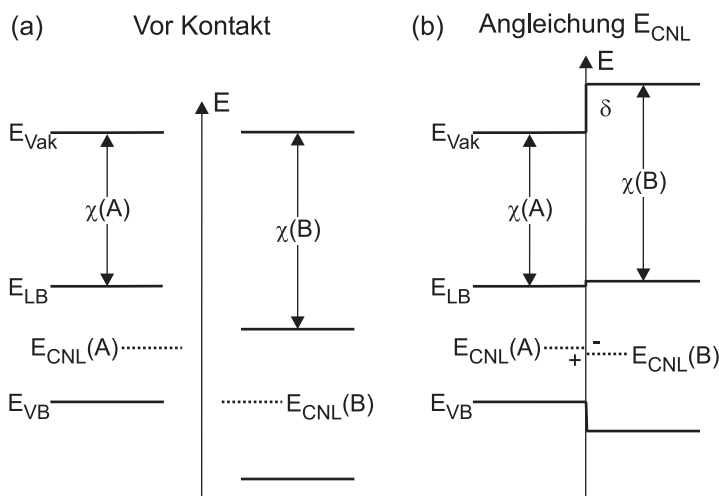
Bandanpassung durch die Anpassung der Referenzniveaus der beiden Halbleiter bestimmt werden.

$$\Delta E_{VB}(A, B) = [E_R(A) - E_{VB}(A)] - [E_R(B) - E_{VB}(B)] \quad (3.8)$$

### 3.3.3 Modelle unter Berücksichtigung von Grenzflächendipolen und Ladungsneutralitätsniveaus

Da sich an Halbleiter-Heterogrenzflächen im Allgemeinen ein Dipolpotential (ein Sprung im Vakuumniveau) ausbildet, kann eine korrekte Voraussage der Bandanpassung nicht erfolgen, wenn dieser Potentialsprung vernachlässigt wird. Diese Tatsache verdeutlicht die Schwäche des zuvor vorgestellten Anderson-Modells. Für die Vorhersage der Bandanpassung unter Berücksichtigung von Dipolpotentialen ist es daher notwendig, ein Referenzniveau zu finden, dessen Unterschied zwischen den beiden Halbleitern sich an der Grenzfläche wiederfindet. Tersoff verwendet die Ladungsneutralitätsniveaus  $E_{CNL}$  der kontaktierten Halbleiter als Referenzniveau [117, 123], sodass sich die Bandanpassung aus der Anpassung der Ladungsneutralitätsniveaus der beiden Halbleiter ergibt (analog zu der Anpassung der Fermi-niveaus bei der Kontaktierung zweier Metalle), die ihrerseits von der elektrischen Bandstruktur bestimmt sind. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der energetischen Position des Ladungsneutralitätsniveaus (auch “branch point energy“ genannt) in der Energielücke des Halbleiters in Bezug auf das Valenzbandmaximum, die sich aus aufwändigen Berechnungen ergibt [117, 123]. Bei dem Ausgleich der Ladungsneutralitätsniveaus der beiden kontaktierten Halbleiter werden an der Grenzfläche Ladungen so umverteilt, dass ein Dipolsprung an dieser Grenzfläche die Differenz der Ladungsneutralitätsniveaus verringert (siehe Abbildung 3.8). Das Dipolpotential an einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche ist demnach eine Folge der Anpassung der Ladungsneutralitätsniveaus und somit das Äquivalent zum “Fermi Level Pinning“ einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche. Es ist auf die gleiche Ursache, nämlich der Anpassung des Ladungsneutralitätsniveaus des Halbleiters und dem Fermi-niveaus des Metalls, zurückzuführen.

Nach einem anderen Modell berechnen Cardona und Christensen die Größe des Referenzniveaus als eine “dielectric midgap energy“ [124]. Harrison und Tersoff entwickeln ein Modell, dass im Speziellen für tetraedrisch gebundene Halbleiter wie Silizium oder wie die II-VI-Verbindungshalbleiter angewendet wird [125, 126]. Die energetischen Unterschiede an den



**Abbildung 3.8:** Bandanpassung einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche nach dem Modell von Tersoff vor (a) und nach dem Ladungsaustausch (b) über die Grenzfläche. Die Ladungsneutralitätsniveaus  $E_{CNL}$  (“charge neutrality level“) der beiden Halbleiter versuchen sich bei der Kontaktbildung anzugleichen. Hierzu werden an der Grenzfläche Ladungen so umverteilt, dass ein Grenzflächendipol  $\delta$  die Differenz der Ladungsneutralitätsniveaus verringert. Das hieraus resultierende Grenzflächendipolpotential  $\delta$  spiegelt sich als Sprung im Vakuumniveau wieder.

Grenzflächen werden hier durch die durchschnittliche Energie der Hybridorbitale identifiziert und die daraus resultierenden Referenzniveaus werden als „average hybrid orbital energy“ bezeichnet.

Diese Modelle sind (für weitere Modelle und Details siehe [16, 20, 127]) wie auch das Anderson-Modell lineare Modelle, sodass die Kommutativität und Transitivität der Bandanpassung eine ausgezeichnete experimentelle Möglichkeit darstellt, um die Gültigkeit dieser Modelle zu überprüfen. Dadurch dass hier die Ausbildung einer Grenzflächendipols berücksichtigt wird, ist die Übereinstimmung zwischen den vorausgesagten Bandanpassungen und experimentell ermittelten Werten für eine Vielzahl von Halbleiter-Heterogrenzflächen sehr gut [16]. Dies gilt im Besonderen für epitaktische, nicht-polare und atomar scharfe Grenzflächen, die keine Zwischenphasen bilden. Die unterschiedlichen Modelle sind jedoch oft nicht gut dazu geeignet, die Bandanpassung an strukturell komplizierten Grenzflächen (z.B. im Fall einer Grenzflächenreaktion) vorauszusagen. Sie geben dennoch einen Einblick in die prinzipiellen physikalischen Mechanismen, die bei der Bandanpassung von Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen von Bedeutung sind.

### 3.4 Grenzflächen-“Engineering“

Die Barrierenhöhen einer Halbleiter/Metall- oder Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche sind oft von der lokalen Struktur der sich bildenden Grenzfläche abhängig. Diese Abhängigkeit ist für eine Vielzahl von Grenzflächen beobachtet worden (siehe unten) und kann nicht mit den zuvor beschriebenen Modellen zur Bandanpassung erfasst werden, da diese für eine bestimmte Materialkombination nur einen einzigen Wert für die Bandanpassung liefern. Aber gerade diese experimentell beobachtete Möglichkeit der Variation der Barrierenhöhen eröffnet das Feld für eine systematische Modifikation der Eigenschaften von Grenzflächen. Dieses Grenzflächen-“Engineering“ ist technologisch von großem Interesse und eröffnet die Perspektive auf ein grundlegendes Verständnis von technologisch oft nur empirisch optimierten Grenzflächen der Halbleiterbauelemente.

#### 3.4.1 Modifikation von Barrierenhöhen

Die Modifikation von Barrierenhöhen ist auf viele unterschiedliche Weisen möglich. Tung *et al.* haben z.B. für die Schottky-Barrierenhöhe des Systems Si/NiSi<sub>2</sub> je nach Orientierung der NiSi<sub>2</sub>-Schicht zur Silizium (111)-Oberfläche eine Variation von  $\sim 0.14$  eV und zur Silizium (100)-Oberfläche sogar von bis zu  $\sim 0.4$  eV festgestellt [128–130]. Dies ist auf die unterschiedliche atomare Struktur der verschiedenen Grenzflächen zurückzuführen, sodass diese die Barrierenhöhe maßgeblich mitbestimmen. Eine weitere Möglichkeit der orientierungsabhängigen Modifikation der Barrierenhöhen besteht in der Kombination alternierender Lagen von pseudomorphen epitaktischen Schichten, deren Dehnungen den gleichen Betrag besitzen aber lateral in entgegengesetzter Richtung wirken [18] (siehe Kapitel 1.1). Diese als “Strained Layer Epitaxial Superlattice (SLS)” bezeichneten Strukturen können zur einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften führen, z.B. der Größe der Bandlücke und damit der Bandanpassung [18, 20].

Eine andere Option zur Variation von Barrierenhöhen stellt das Einbringen einer zusätzlichen Zwischenschicht zwischen dem Substrat und dem Kontaktmaterial dar [131–133]. So kann z.B. die Schottky-Barrierenhöhe der GaAs(100)/Al-Grenzfläche über das Einbringen einer entweder mit Arsen oder Aluminium dotierten Silizium-Zwischenschicht um einen Betrag von bis zu  $\sim 0.90$  eV variiert werden [132]. Auch die Passivierung der Substrat-Oberfläche vor der Kontaktbildung ist ein bereits angewandtes Verfahren zur Modifikation von Barrierenhöhen [134–136].

Diese Möglichkeiten werden teilweise bei der in dieser Arbeit verfolgten Integration verschiedener Materialien in die Silizium-Technologie auf der Basis der Quasi-van der Waals-Epitaxie angewendet (siehe Kapitel 1.3.3). Zunächst wird eine chemische und elektronische Passivierung eines dreidimensionalen Substrates mit einer zweidimensionalen Pufferschicht angestrebt. Nach dem Einbringen dieser Zwischenschicht wird für die anschließende Grenzflächenbildung mit verschiedenen Kontaktmaterialien eine Modifikation der Barrierenhöhen gegenüber einer nicht passivierten Oberfläche erwartet. Zusätzlich ist auch eine Variation der Morphologie der aufwachsenden Schicht über diese modifizierte Art der Oberfläche möglich.

## 4 Experimentelle Vorgehensweise

### 4.1 Experimenteller Aufbau

Die Präparation der Halbleiter-Oberflächen und -Grenzflächen sowie deren Charakterisierung erfolgt an verschiedenen sogenannten Integrierten UHV-Systemen. Charakteristisch für diese Systeme ist, dass verschiedene Präparations- und die Analyseeinheiten direkt miteinander verbunden sind, sodass zwischen einer oft schrittweisen Präparation und der Analyse von Oberflächen und Grenzflächen die UHV-Umgebung nicht verlassen werden muss. Die verwendeten Integrierten UHV-Systeme besitzen einen Basisdruck von  $< 3 \times 10^{-10}$  mbar. Dies garantiert für die Dauer der Experimente adsorbatfreie Oberflächen. In Abbildung 4.1 sind die verschiedenen zur Anfertigung dieser Arbeit verwendeten Integrierten UHV-Systeme schematisch dargestellt. Die Systeme DAISY-MAT (Abbildung 4.1 (a)) und DAISY-FUN (Abbildung 4.1 (b)) sind an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung aufgebaut <sup>1</sup>. Beide Systeme bieten unter anderem die Möglichkeit der Analyse mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Die Analyseeinheit des DAISY-MAT besteht aus einem Physical Electronics PHI 5700 Multi-Technik-System, die des DAISY-FUN aus einem VG ESCALAB MK II-System. Zusätzlich hierzu ist in das System DAISY-FUN ein UHV-Rastersondenmikroskop (OMICRON UHV-STM/AFM) integriert. Die Probenpräparation (Oberflächen- und Grenzflächenpräparation) erfolgt in einer eigens hierfür aufgebauten Präparationskammer (Abbildung 4.1 (d)), die wahlweise an das gerade verwendete Integrierte System angeflanscht wird. Die dadurch erreichte experimentelle Flexibilität erlaubt es, verschiedene Systeme und Analyseverfahren an verschiedenen Orten zu verwenden, wobei jedoch die präparativen Bedingungen immer unverändert bleiben und die gewonnenen Erkenntnisse direkt miteinander korreliert werden können. Diese vermeintlich aufwendige Vorgehensweise ist jedoch eine grundlegende Voraussetzung für die Nutzung der Synchrotron-Strahlungsquelle BESSY II in Berlin. Für die Durchführung dieser Experimente wird die in Darmstadt aufgebaute Präparationskammer nach Berlin transportiert und an ein am Strahlrohr U49/2-PGM2 <sup>2</sup> vorhandenes Präparations- und Analysesystem angeflanscht (Abbildung 4.1 (c)) <sup>3</sup>. Für die Photoelektronenspektroskopie steht an diesem Strahlrohr ein OMICRON EA 125 Analysator zur Verfügung. Der weitaus größte Teil der Experimente zur Photoelektronenspektroskopie erfolgt an diesem System.

### 4.2 Oberflächenpräparation

#### 4.2.1 Verwendete Silizium-Substrate

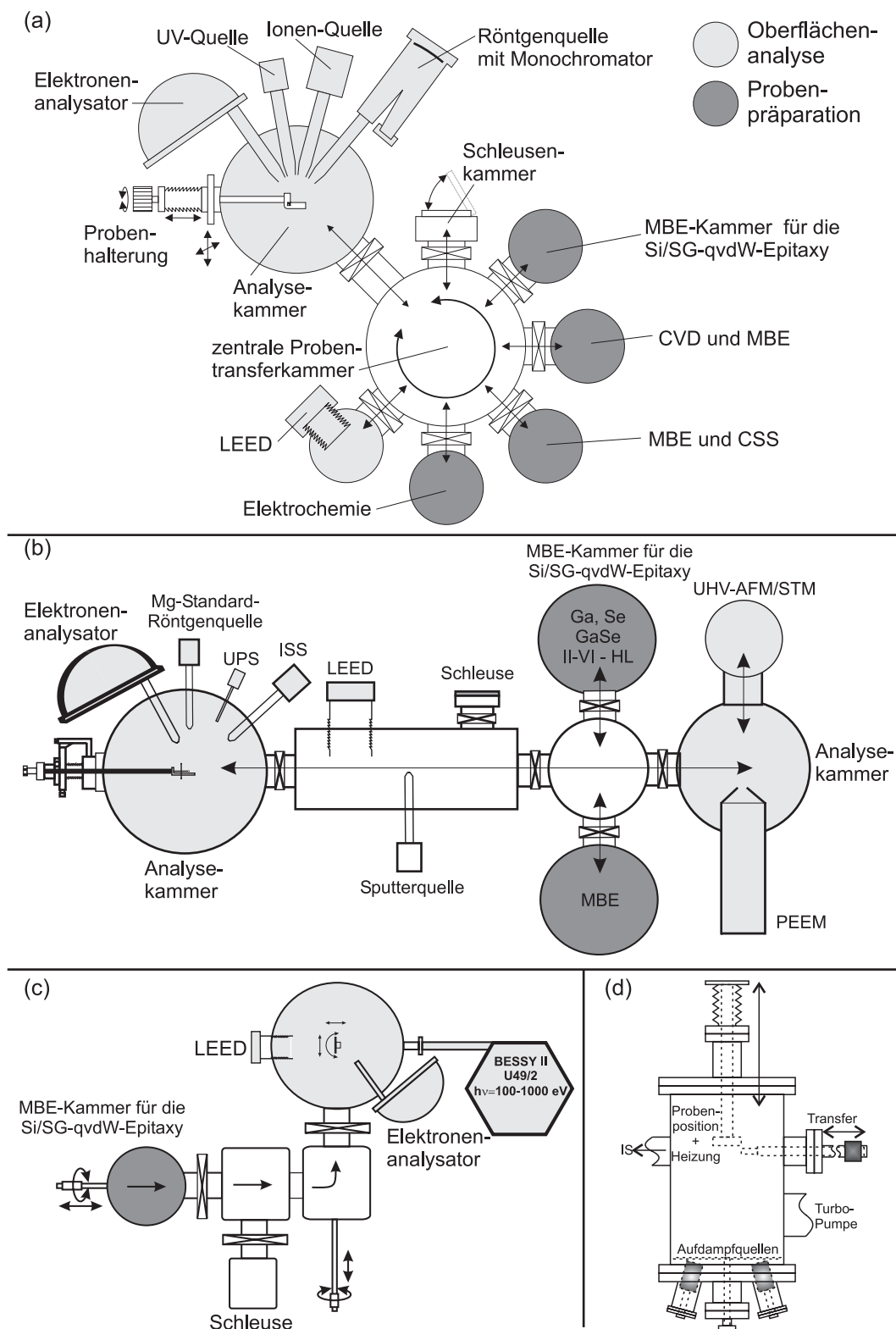
Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind Silizium-Wafer in (111)-Orientierung mit unterschiedlicher Dotierung und spezifischer Leitfähigkeit als Substratmaterial zum Einsatz

---

<sup>1</sup>DAISY = **D**armstadt **I**ntegrated **S**ystem; MAT = **M**ATerials, FUN = **F**UNDamental

<sup>2</sup>Siehe hierzu Abschnitt 4.4.1 dieses Kapitels.

<sup>3</sup>Das Strahlrohr wurde von der Gruppe um D. Schmeißer der BTU Cottbus aufgebaut und wird im Rahmen einer CRG von BTU Cottbus, HMI Berlin und TU Darmstadt betrieben.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der verschiedenen zur Anfertigung dieser Arbeit verwendeten Integrierten UHV-Systeme: (a) DAISY-MAT bzw. (b) DAISY-FUN an der Technischen Universität Darmstadt und (c) experimenteller Aufbau für die Experimente an der Synchrotron-Strahlungsquelle BESSY II in Berlin. (d) Schematische Darstellung der für die Experimente verwendete Präparationskammer.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Silizium [104].

Kristallstruktur	Diamant
Gitterkonstante [Å]	5.43
Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]	2.33
Schmelzpunkt [°]	1414
Energielücke bei 300 K [eV]	1.12
Mobilität der Ladungsträger [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ]	für Elektronen bei $N_D = 2 \cdot 10^{16} : 1200$ für Elektronen bei $N_D = 2 \cdot 10^{18} : 200$ für Löcher bei $N_A = 3 \cdot 10^{15} : 450$
Effektive Zustandsdichte [ $\text{cm}^{-3}$ ]	im Leitungsband: $2.8 \cdot 10^{19}$ im Valenzband: $1.04 \cdot 10^{19}$

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung der Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Silizium-Substrate in (111)-Orientierung.

	p-leitend	n-leitend	n <sup>+</sup> -leitend
Dotier-Element	Bor (B)	Phosphor (P)	Antimon (Sb)
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	500	550	300
Fehlorientierung [°]	10	5	1
spezifischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ] <sup>a</sup>	10	0.25	0.01
Ladungsträgerkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ] <sup>b</sup>	$1.3 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{16}$	$3.1 \cdot 10^{18}$
$E_F - E_{VB}$ [eV] <sup>c</sup>	0.23	0.94	1.06

<sup>a</sup> Vom Hersteller spezifiziert. <sup>b</sup> Berechnet nach Gleichung 4.1. <sup>c</sup> Berechnet nach Gleichung 4.3.

gekommen. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Silizium und die Charakteristika der verwendeten Wafer sind in Tabelle 4.1 und in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Für die Silizium-Wafer ist von Seiten des Herstellers die spezifischen Leitfähigkeit  $\rho$  spezifiziert, aus der mit Hilfe von Gleichung 4.1 die Konzentration an Ladungsträgern  $n$  bzw.  $p$  berechnet werden kann.

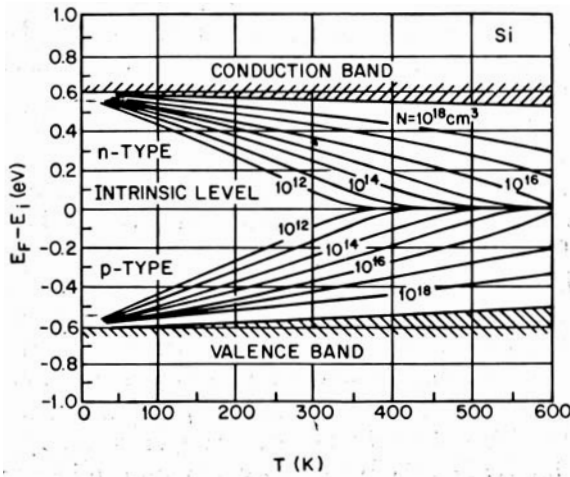
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e \cdot \mu \cdot n} \quad (4.1)$$

$\rho$ : Spezifischer Widerstand.                       $\sigma$ : Elektrische Leitfähigkeit.  
 $e$ : Elementarladung.                                 $\mu$ : Mobilität der Ladungsträger.  
 $n$ : Konzentration der Ladungsträger.

Die Kenntnis der Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  in der Energielücke im Volumen des Materials ist eine Voraussetzung für die Auswertung der durchgeführten Experimente. Die Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration an Dotieratomen  $N_D, N_A$ . Der Verlauf des Fermi-niveaus in der Energielücke mit der Änderung dieser beiden Größen ist in Abbildung 4.2 dargestellt und kann für den Fall der Störleitung dotierter Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht aus der in Gleichung 4.2 dargestellten Neutralitätsbedingung berechnet werden.

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (4.2)$$

In einem n-dotierten Halbleiter ist die Konzentration an Donatoren um ein Vielfaches größer als die Konzentration an Akzeptoren und es gilt:  $N_D \gg N_A$ . Für Temperaturen (siehe Abbildung 4.4 (a)), bei denen die Konzentration an ionisierten Donatoren der Konzentration an



**Abbildung 4.2:** Darstellung des Fermi-niveaus von Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration an Dotieratomen [104].

intrinsischen Ladungsträgern überwiegt, gilt:  $N_D^+ \gg n_i$  und auch  $n \gg p$ . Die Neutralitätsbedingung kann somit vereinfacht werden und es kann angenommen werden, dass die Konzentration an Ladungsträgern ungefähr der Konzentration an ionisierten Donatoren entspricht:  $n \approx N_D^+$ . Umgekehrte Annahmen gelten für p-dotierte Halbleiter, sodass dann  $p \approx N_A^-$  gilt. Unter Verwendung der für  $n, p$  und  $N_D^+, N_A^-$  bekannten Formeln kann die Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke als Abstand vom Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum nach denen in Gleichung 4.3 gegebenen Formeln berechnet werden. Die zur Auswertung dieser Arbeit berechneten Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

$$E_L - E_F = kT \cdot \ln \left( \frac{N_L}{N_D^+} \right) \quad \text{bzw.} \quad E_F - E_V = kT \cdot \ln \left( \frac{N_V}{N_A^-} \right) \quad (4.3)$$

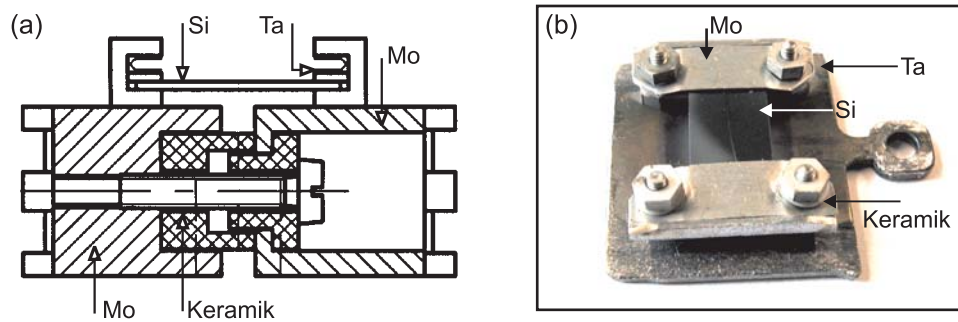
$E_L, E_V$ : Energie des Leitungsbandminimums, Valenzbandmaximums  
 $E_F$ : Energie des Fermi-niveaus.  
 $N_L, N_V$ : Effektive Zustandsdichte im Leitungsband, Valenzband.  
 $N_D^+, N_A^-$ : Konzentration ionisierter Donatoren, Akzeptoren.  
 $k$ : Boltzmann-Konstante.  $T$ : Temperatur.

## 4.2.2 Substratpräparation

### A) Verwendete Probenräger

Die unterschiedlichen verwendeten Integrierten UHV-Systeme erfordern aufgrund verschiedener Techniken beim Transfer im UHV jeweils eine Modifikation des Aufbaus des verwendeten Probenrägers. Für die beiden an der TU Darmstadt betriebenen Integrierten UHV-Systeme sind die in Abbildung 4.3 dargestellten Probenräger zum Einsatz gekommen. Die fundamentalen Eigenschaften bezüglich des Aufbaus sind für beide verwendeten Probenrägersysteme identisch und aufgrund standardisierter Probengrößen von  $5 \times 12$  mm ist die Probenpräparation in allen verwendeten Systemen vergleichbar und reproduzierbar. Beide dargestellten Probenrägersysteme sind bei den Messzeiten am Synchrotron BESSY zum Einsatz gekommen. Die Probenräger sind aus Molybdän bzw. Tantal gefertigt und das Silizium-Substrat wird mit dünnen Blechen aus Tantal spannungsfrei auf den Probenräger festgeklemt. Der Probenräger ist aus zwei durch eine Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) voneinander elektrisch isolierten Teilen aufgebaut, die nur über



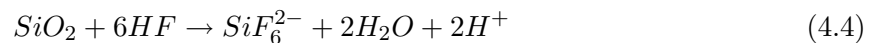


**Abbildung 4.3:** Darstellungen der verwendeten Probenträgersysteme: (a) Schematische Darstellung des Probenträgers für das DAISY-MAT-System; (b) Foto des Probenträgers für das DAISY-FUN-System. Beide Systeme sind bei BESSY zum Einsatz gekommen.

die eingebaute Probe miteinander in Kontakt stehen und über eine Stromzuführung an der Probenaufnahme an eine externe Spannungsquelle angeschlossen sind. Über das Anlegen einer Spannung an die beiden Seiten des Probenträgers wird ein Stromfluss durch die Probe induziert, der zum Erwärmen der Probe führt. Dieser Aufbau wird für das Ausgasen und Reinigen der Silizium-Wafer, die Präparation der Si(111)7 × 7-Oberfläche und die anschließende Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche verwendet.

#### B) Nasschemische Vorbehandlung: Si(111)1 × 1 – H

Vor der Oberflächenpräparation unter UHV-Bedingungen erfolgt eine nasschemische Behandlung des Silizium-Substrates mit dem Ziel der Präparation einer Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche. Zu Beginn werden die Silizium-Substrate für ca. 15 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und ausgiebig mit Reinstwasser abgespült. Das auf der Oberfläche der Silizium-Substrate vorhandene Siliziumoxid wird im Anschluss daran auf zwei unterschiedliche Weisen entfernt. Polierte und natürlich oxidierte Proben mit einer dünnen Oxidschicht von einigen Nanometern werden unter Verwendung einer konzentrierten (40 %) NH<sub>4</sub>F-Lösung behandelt. Die Rate, mit der das Oxid abgeätzt wird liegt, für diese Lösung in der Größenordnung von 0.1 – 0.5 nm/min. Proben mit einer thermischen oder chemisch oxidierten Oberfläche mit einer Dicke der Oxidschicht von ca. 200 nm werden mit einer 1:10 verdünnten gepufferten Flusssäure-Lösung der Zusammensetzung 11,3 g NH<sub>4</sub>F + 2,8 ml HF + 17 ml H<sub>2</sub>O behandelt. Hier ist die Rate, mit der das Oxid abgeätzt wird, wesentlich höher und liegt in der Größenordnung von 15 – 20 nm/min. Für beide verwendete Lösungen kann die ablaufende chemische Reaktion mit der summarischen Gleichung 4.4 beschrieben werden. Der Ätzprozess wird durch die Bildung einer mit Wasserstoff terminierten Si(111)1 × 1 – H-Oberfläche abgeschlossen und zum Ende werden die Proben nochmals ausgiebig mit Reinstwasser abgespült. Anschließend wird das mit Wasserstoff terminierte Silizium-Substrate auf einen Probenträger montiert und unverzüglich in das Vakuumssystem eingeschleust.



Der Nachteil dieses nasschemischen Verfahrens ist die Tatsache, dass es nur mit einem hohen Aufwand möglich ist, die Oberfläche so zu präparieren, dass sie frei von adsorbierten Verunreinigungen ist. Innerhalb dieser Arbeit ist das Ziel der nasschemischen Behandlung jedoch die Reinigung der Silizium-Oberfläche und das Entfernen des Silizium-Oxids als Vorbereitung für die anschließende Präparation der 7 × 7 rekonstruierten Oberfläche im Vakuum und nicht eine Perfektion der Wasserstoff-Terminierung.

**C) Vakuumpräparation: Si(111)7 × 7**

Die 7 × 7 rekonstruierte Silizium (111)-Oberfläche kann ausschließlich in einem mehrere Schritte umfassenden Hochtemperatur-Heizprozess im Ultrahochvakuum präpariert werden. Für die Überwindung des Eigenwiderstandes des Silizium muss eine Spannung von ca. 30 V angelegt werden. Ist die Probe ausreichend warm (ca. 300°C), steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei Halbleitern die Leitfähigkeit insgesamt mit der Zunahme der Temperatur ansteigt. Abbildung 4.4 (a) zeigt den Verlauf der Konzentration an Ladungsträgern gegenüber der reziproken Temperatur. Wird die Temperatur überschritten, bei der Eigenleitung eintritt, nimmt die Konzentration der Ladungsträger sprunghaft zu<sup>4</sup>. Um eine Temperatur von 550°C zu halten, ist typischer Weise ein Strom von 0.85 A nötig und die maximale Temperatur von 1200°C wird mit einem Strom von ca. 12 A erreicht (siehe Abbildung 4.4 (b)). Die Kontrolle der Substrattemperatur erfolgt mittels eines optischen Pyrometers, das speziell für die Temperaturmessung auf Silizium-Wafer abgestimmt ist und in einem Temperaturbereich von 400 – 1000°C eingesetzt werden kann<sup>5</sup>.

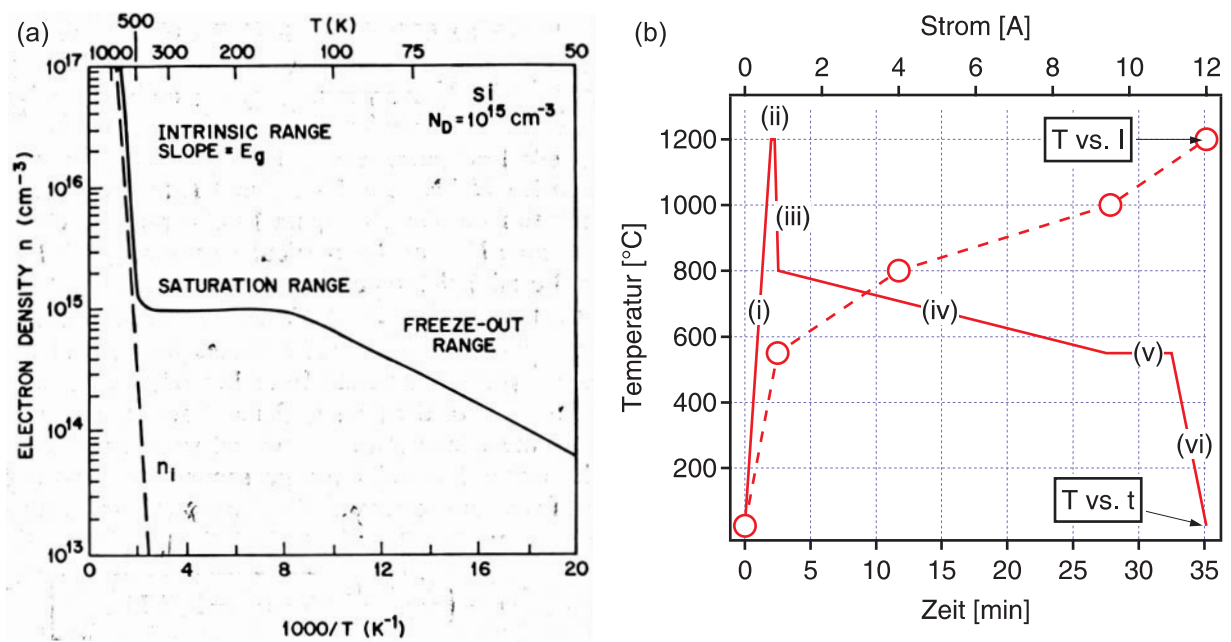
In einem vorbereitenden Heizschritt wird das Silizium-Substrat bei einer Temperatur von 700°C für 12 Stunden geglüht, um das Substrat vollständig von adsorbierten Verunreinigungen zu befreien. Hierbei steigt der Druck in der Präparationskammer zunächst stark auf  $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar an, fällt dann jedoch wieder langsam auf den Basisdruck der UHV-Kammer von  $3 \times 10^{-10}$  mbar ab. Das anschließend angewandte Temperaturprofil ist in Abbildung 4.4 (b) dargestellt und kann in sechs verschiedene Bereiche unterteilt werden:

- (i) Schnelles Aufheizen auf 1200°C mit einer Rate von 600°C/min. Eventuell noch vorhandenes Rest-Oxid auf der Oberfläche dampft ab. Der Druck in der Kammer steigt auf  $\sim 1 \times 10^{-8}$  mbar an.
- (ii) Halten für 15 sec bei der maximalen Temperatur von 1200°C (das sogenannte Flash-Heizen). Bei Temperaturen oberhalb 850°C liegt die Silizium (111)-Oberfläche in der nicht rekonstruierten 1 × 1-Struktur vor [137, 138].
- (iii) Abschrecken auf 800°C mit einer Rate von 1200°C/min. Schnelles Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb 850°C unterbindet die Bildung von Mehrfach-Stufen an der Oberfläche [139, 140].
- (iv) Langsames Abkühlen auf 550°C mit einer Rate von 10°C/min. Dies erlaubt die weitreichende Bildung von 7 × 7 rekonstruierten Bereichen [139, 140].
- (v) Halten bei z.B. 550°C. Dies hat sich als die optimale Temperatur für die Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche herausgestellt.
- (vi) Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 200°C/min.

---

<sup>4</sup>Auch wenn die Mobilität der Ladungsträger mit zunehmender Temperatur abnimmt, steigt die Leitfähigkeit eines Halbleiters mit zunehmender Temperatur insgesamt an, da mit der Überwindung des Eigenwiderstandes die Konzentration an Ladungsträgern enorm ansteigt.

<sup>5</sup>Die Notwendigkeit der Kontrolle der Substrattemperatur mittels eines Pyrometers, hat sich erst im Laufe dieser Arbeit aufgrund der gewonnen Erkenntnisse zur Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche (siehe Kapitel 6.1 und 6.2) als zwingend notwendig erwiesen. Bis zu dessen Anschaffung wird die Substrattemperatur über den Probenstrom eingestellt. Die Kalibrierung der dem Strom entsprechenden Temperatur erfolgt mittels eines Thermoelementes, das in einem separaten Experiment unter äquivalenten Bedingungen, wie sie für die Probenpräparation verwendet werden, auf der Probe befestigt wird.



**Abbildung 4.4:** (a) Darstellung eines Beispiels für den Verlauf der Konzentration an Ladungsträgern gegenüber der reziproken Temperatur für Silizium [104]. (b) Das verwendete Temperaturprofil für die Präparation der Si(111)7 × 7-Oberfläche. Die verschiedenen Bereiche sind im Text beschrieben.

Die Si(111)7 × 7 rekonstruierte Oberfläche ist im Ultrahochvakuum auch bei Raumtemperatur stabil. An der Luft kommt es jedoch zu einer sofortigen Oxidation der Oberfläche, daher kann diese ausschließlich im Ultrahochvakuum verwendet werden. Diese Si(111)7 × 7-Oberfläche zeichnet sich dadurch aus, dass sie absolut frei von Verunreinigungen ist und durch die definierten Bedingungen für das Heizen und Abkühlen der Probe in hohem Maße reproduzierbar hergestellt werden kann. Aufgrund dessen wird die Si(111)7 × 7-Oberfläche als Basis für die weitere Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche verwendet.

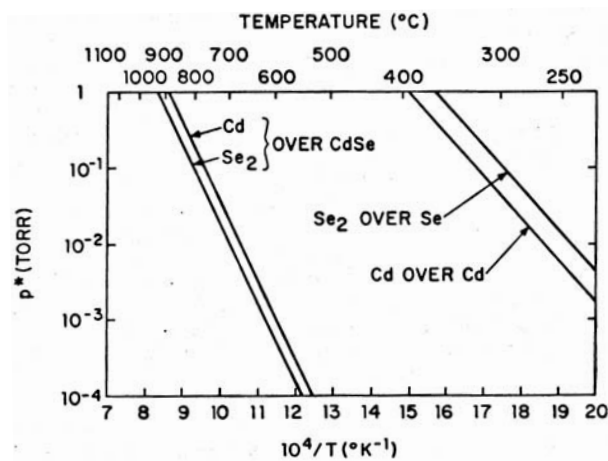
#### 4.2.3 Präparation: Si(111):GaSe

Die Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche wird in Abschnitt II behandelt und kann entweder durch die schrittweise Abscheidung von Gallium und Selen (siehe Kapitel 5) oder durch die kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung (siehe Kapitel 6) erfolgen.

### 4.3 Grenzflächenpräparation

#### 4.3.1 Molekularstrahlepitaxie

Die Abscheidung der verschiedenen Substanzen für die Oberflächenpräparation und die Herstellung der Hetero-Grenzflächen erfolgt mittels der Molekularstrahlepitaxie (MBE = molecular beam epitaxy). Die Molekularstrahlepitaxie ermöglicht die Synthese von hochreinen epitaktischen Schichten auf kristallinen Substraten und hat sich seit vielen Jahren in der Oberflächenforschung und bei der Herstellung komplexer epitaktischer Halbleiter-Bauelemente mit atomar scharfen Schichtstrukturen etabliert. Die theoretischen Grundlagen zur Molekularstrahlepitaxie und dem dazu verwendeten apparativen Aufbau werden in der Literatur ausführlich beschrie-



**Abbildung 4.5:** Darstellung des Dampfdrucks im thermodynamischen Gleichgewicht gegenüber der reziproken Temperatur für Cd und Se<sub>2</sub> über der Verbindung und über den reinen Elementen [142].

ben [141, 142]. Grundlegendes Prinzip der Molekularstrahlepitaxie ist die Erzeugung von gerichteten Strömen molekularer Einheiten der abzuscheidenden Substanzen mittels thermischer oder Elektronenstrahl-Verdampfung. Für die Experimente dieser Arbeit werden die entsprechenden Substanzen aus Effusionszellen abgeschieden, bei denen die zu verdampfende Substanz in einem widerstandsbeheizten Keramik-Tiegel erhitzt wird. Bei ausreichend hohen Temperaturen geht das zu verdampfende Material durch Sublimation in die Gasphase über. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich über der verdampfenden Substanz ein konstanter Dampfdruck ein, der einzig von der Temperatur des erhitzten Materials abhängig ist. Durch Variation der Temperatur des zu verdampfenden Materials kann somit die Rate des aus der Quelle austretenden Materials kontrolliert werden. Die Zusammensetzung des Molekularstrahls in der Gasphase kann mit dem Massenspektrometer analysiert werden. Abbildung 4.5 zeigt verschiedene Beispiele für den Verlauf des Dampfdrucks gegenüber der reziproken Temperatur für die Bestandteile einer Verbindung (CdSe) und den entsprechenden Dampfdruck über den jeweiligen Elementen der Verbindung [142].

### 4.3.2 Verwendete Materialien

#### A) Verdampfung von Metallen

Bei der Verdampfung von Metallen liegt das Material zum überwiegenden Teil in Form von einzelnen Atomen in der Gasphase vor. Nur ein sehr geringer Anteil von  $< 1\%$  assoziiert zu zwei-atomaren Molekülen [142]. Aus der Materialklasse der Metalle werden Gallium, Gold, Kupfer und Indium verdampft. Die Abscheidung von Gallium ist für die schrittweise Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche notwendig. Die übrigen Metalle werden für die Präparation von Si(111):GaSe/Metall-Heterogrenzflächen eingesetzt. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die Abscheideparameter der verwendeten Metalle sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

#### B) Verdampfung von Selen

Bei der Verdampfung von Selen liegt das Material in der Gasphase nicht in Form einzelner Atome sondern als Molekül in der Form Se<sub>2</sub> vor [142]. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf des Dampfdrucks von Se<sub>2</sub> über Selen gegenüber der reziproken Temperatur. Selen wird für die schrittweise Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche eingesetzt und dessen wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die Abscheideparameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

**Tabelle 4.3:** Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften und der Abscheideparameter der in dieser Arbeit verwendeten Metalle.

	Ga	Au	Cu	In
Kristallstruktur <sup>a</sup>	orthorhombisch	kubisch - fcc	kubisch - fcc	tetragonal
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ] <sup>a</sup>	a = 4.52 b = 7.66 c = 4.53	a = 4.08	a = 3.61	a = 3.25 c = 4.95
Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ] <sup>b</sup>	5.90	19.30	8.92	7.31
Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ] <sup>a</sup>	30	1064	1085	157
Dampfdruck von $10^{-4}\text{Torr}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] <sup>c</sup>	907	1132	1027	742
Quellentemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	900	1220	1075	770
Abscheiderate [ $\text{\AA}/\text{min}$ ]	1	7	1-2	2
Abscheiderate [ $\text{ML}/\text{min}$ ]	...	5	1	1

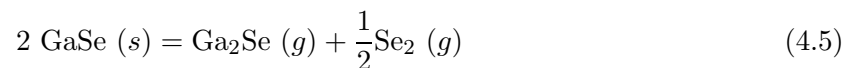
<sup>a</sup> Referenz [143]. <sup>b</sup> Referenz [144]. <sup>c</sup> Referenz [142].

**Tabelle 4.4:** Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften und der Abscheideparameter von Selen. Referenzen siehe Tabelle 4.3.

Kristallstruktur <sup>a</sup>	hexagonal	Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ] <sup>b</sup>	4.82
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ] <sup>a</sup>	a = 4.37 c = 4.95	Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ] <sup>a</sup>	221
		Dampfdruck von $10^{-4}\text{Torr}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] <sup>c</sup>	164
Quellentemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	190	Abscheiderate [ $\text{\AA}/\text{min}$ ]	2-3

### C) Verdampfung von GaSe

Die Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche erfolgt unter anderem über die direkte Abscheidung von GaSe aus der Verbindung. Die Voraussetzung für die Verdampfung von GaSe aus der Verbindung ist, dass GaSe eine kongruent schmelzende Zwischenphase bei 50 Atom-% Selen besitzt. Das binäre Phasendiagramm von Ga-Se ist in Abbildung 4.6 (a) dargestellt. Der Übergang von GaSe in die Gasphase erfolgt nach Gleichung 4.5 [145]. Auch wenn die Gasphase über dem GaSe zum überwiegenden Teil die Spezies  $\text{Ga}_2\text{Se}$  und  $\text{Se}_2$  beinhaltet, scheidet sich wieder GaSe in stöchiometrischer Zusammensetzung ab. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von GaSe sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

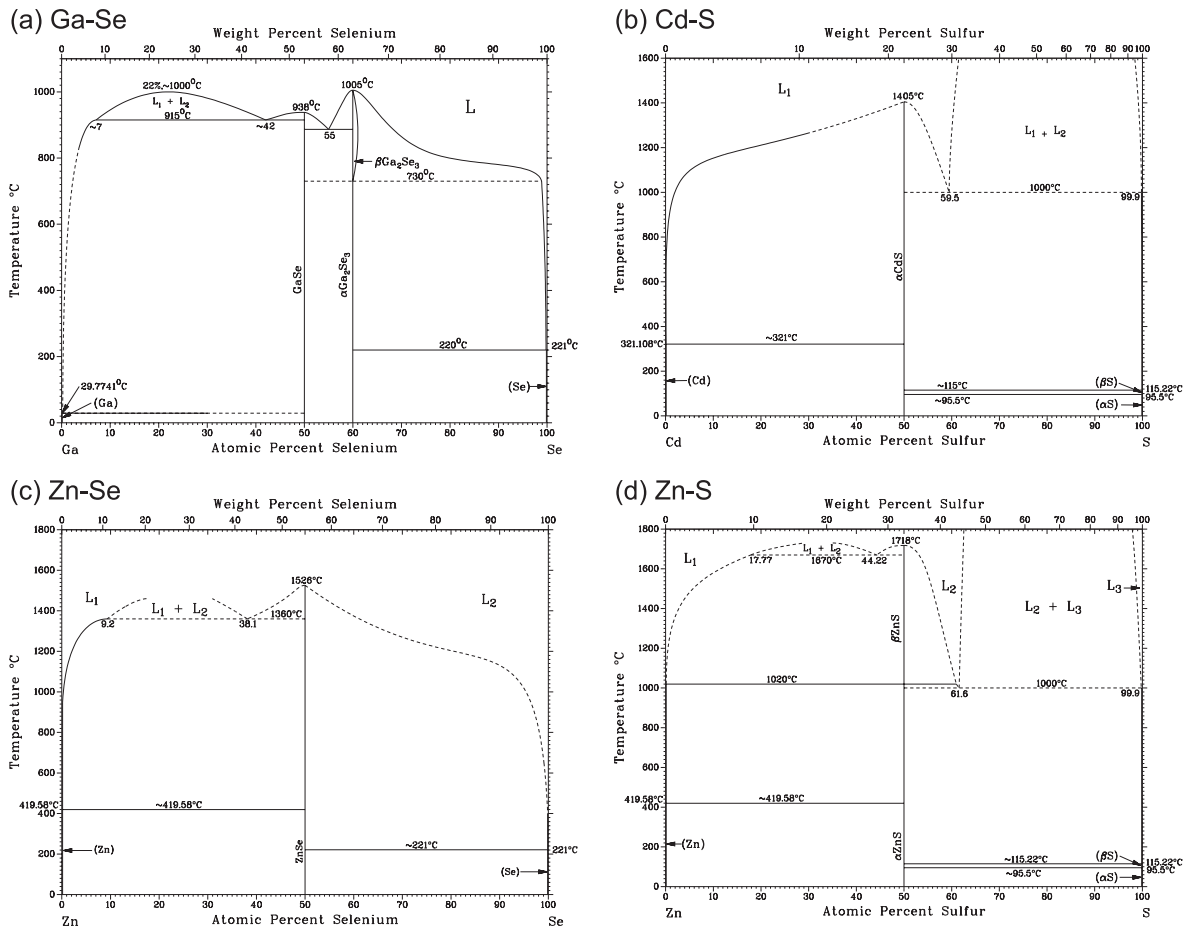


### D) Verdampfung von II-VI-Verbindungshalbleitern

Bei der Verdampfung von Verbindungen wird häufig eine Dissoziation des Materials in die verschiedenen Elemente beobachtet. Für den Fall der Verdampfung von II-VI-Verbindungshalbleitern findet eine vollständige Zersetzung des Materials statt. Die Zersetzung folgt Gleichung 4.6 und in der Gasphase liegen ausschließlich die dissoziierten Spezies A (Gruppe-II-Element) und  $\text{B}_2$  (Gruppe-VI-Element) vor [142].



Abbildung 4.5 zeigt anhand des Beispiels CdSe den Verlauf des Dampfdrucks der Elemente Cd und  $\text{Se}_2$  über deren Verbindung gegenüber der reziproken Temperatur. Auch die II-VI-Verbindungshalbleiter besitzen die Eigenschaft, dass die abgeschiedenen Schichten wieder in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegen.



**Abbildung 4.6:** Darstellung der binären Phasendiagramme der verdampften Halbleitermaterialien: (a) Ga-Se, (b) Cd-S, (c) Zn-Se und (d) Zn-S. Alles Systeme werden von einer kongruent schmelzenden Zwischenphase bei 50 Atom-% Selen bzw. 50 Atom-% Schwefel bestimmt [143].

**Tabelle 4.5:** Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften und der Abscheideparameter der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungshalbleiter.

	$\beta\text{-GaSe}$ (2H)	ZnSe	ZnS	CdS
Kristallstruktur <sup>a</sup>	hexagonal	Zinkblende		
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ] <sup>a</sup>	a = 3.76 c = 15.94	a = 5.67	a = 5.41	a = 5.82
Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ] <sup>b</sup>	5.03	5.65	4.09	4.83
Schmelzpunkt [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>c</sup>	938	1526	1718	1406
Dampfdruck von $10^{-4}\text{Torr}$ [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>d</sup>	?	675	800	525
Quellentemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	780	820	900	525
Abscheiderate [ $\text{\AA}/\text{min}$ ]	3	5	2-3	5
Abscheiderate [ML/min]	...	1	0.5	1
Energielücke [eV] <sup>a</sup>	2.03	2.70	3.70	2.42
Ionisationspotential [eV] <sup>a</sup>	5.70	6.60	7.50	6.90

<sup>a</sup> Referenz [30, 146]. <sup>b</sup> Referenz [144]. <sup>c</sup> Referenz [143]. <sup>d</sup> Referenz [142].

Die Voraussetzung für die Verdampfung der II-VI-Verbindungshalbleiter aus der Verbindung ist, dass diese eine kongruent schmelzende Zwischenphase besitzen. Aus der Materialklasse der II-VI-Verbindungshalbleiter werden ZnSe, ZnS und CdS für die Präparation von Si(111):GaSe-Halbleiter-Heterogrenzflächen eingesetzt. Die binären Phasendiagramme von Zn-Se, Zn-S und Cd-S sind in Abbildung 4.6 (b)-(d) dargestellt. Alle Systeme werden von einer kongruent schmelzenden Zwischenphase bei 50 Atom- % Selen bzw. 50 Atom- % Schwefel bestimmt. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von II-VI-Verbindungshalbleiter sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

## 4.4 Verwendete Analyseverfahren

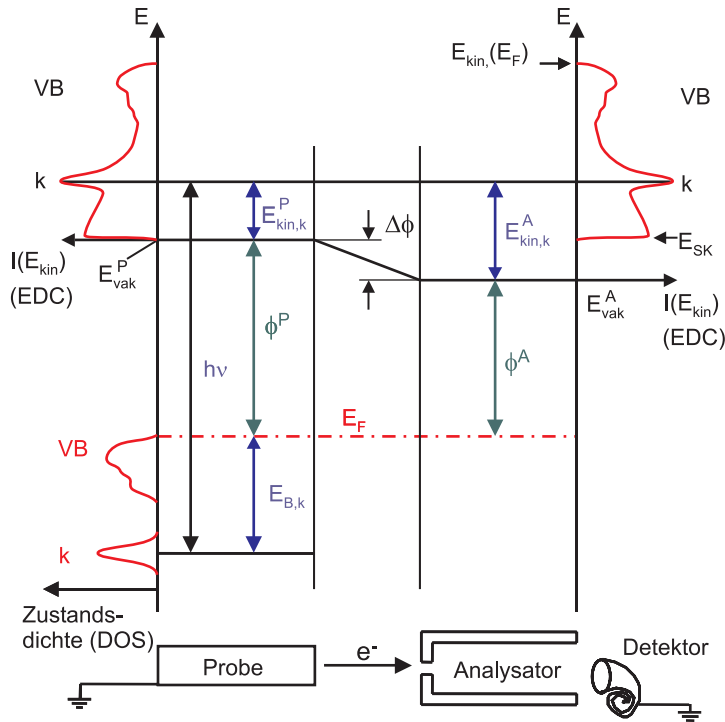
In der Oberflächenforschung kommen eine Vielzahl verschiedener Methoden zum Einsatz, die unter Verwendung von Ultrahochvakuum-Bedingungen die Analyse der elektronischen und chemischen Eigenschaften oder der Morphologie von Oberflächen und Grenzflächen ermöglichen. Die in dieser Arbeit angewandten Verfahren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

### 4.4.1 Photoelektronenspektroskopie - PES

Je nach Anregungsenergie der Lichtquelle unterscheidet man zwischen der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit Anregungsenergien von  $h\nu < 41$  eV und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy" - XPS) mit Anregungsenergien von  $h\nu > 100$  eV. Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie eignet sich besonders zur Charakterisierung von Valenzbandzuständen. Die Stärke der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie liegt in der Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Bindungsverhältnisse von Oberflächen und Grenzflächen anhand der Rumpfniveaus. Darüberhinaus besteht zusätzlich die Möglichkeit der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften dieser Systeme, wie z.B. der Passivierung von Halbleiter-Oberflächen oder der Bandanpassung von Halbleiter/Metall- oder Halbleiter/Halbleiter-Kontakten. Eine detaillierte Beschreibung der theoretischen und praktischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie sowie ein Überblick über die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten dieser Methode in der Chemie, Physik und Materialwissenschaft ist in der Literatur vorhanden [147–153].

#### A) Das Messprinzip

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem 1905 von Einstein [154] als Quanteneffekt beschriebenen äußeren photoelektrischen Effekt. Auf einen Festkörper eingestrahelte Photonen einer Energie  $h\nu$  werden von dessen Atomen absorbiert, indem Elektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände angeregt werden. Ist die Energie der einfallenden Photonen größer als die Austrittsarbeit des Festkörpers, können die angeregten Elektronen diesen verlassen und detektiert werden. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt mit monochromatischer Strahlung konstanter Energie. Die emittierten Elektronen werden mit einem elektrostatischen Linsensystem auf den Eintrittsspalt eines hemisphärischen Kugelanalysators fokussiert, der sich über der Probe befindet. Die Intensität der Elektronen wird energieselektiv detektiert, d.h. nur die Elektronen gewünschter kinetischer Energie gelangen in das "Channeltron". Trägt man die Anzahl der aus dem Festkörper austretenden Photoelektronen nach deren kinetischen Energien auf, erhält man eine Energieverteilungskurve ("energy distribution curve" - EDC), die bei winkelintegrierten Messungen in erster Näherung ein Abbild der Zustandsdichte ("density of states" - DOS) in der Probe liefert. Als Folge inelastischer Streuprozesse ist der Energieverteilung ein zusätzliches



**Abbildung 4.7:** Die Energiebeziehung bei der Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern [155]. Energieschemas der Emission (links) und der Detektion von Photoelektronen (rechts). Die Anregung ( $h\nu$ ) der besetzten Zustände (DOS) führt zu einer Energieverteilungskurve (EDC) der Elektronen außerhalb der Probe. Die Probe (P) und der Analysator (A) stehen elektrisch in Kontakt und die Fermi-niveaus gleichen sich an. Die Bindungsenergie eines kernnahen Rumpfniveaus ( $E_{B,k}$ ) ist bezogen auf das Fermi-niveau ( $E_F$ ). Die detektierten kinetischen Energien ( $E_{kin}$ ) hängen von der Austrittsarbeit des Spektrometers ( $\phi^A$ ) und nicht von der Austrittsarbeit der Probe ab ( $\phi^P$ ).  $E_{Vak}$  ist die Vakuumenergie, VB steht für die Valenzbandzustände und  $E_{SK}$  für die Sekundärelektronenkante.

Spektrum von Sekundärelektronen überlagert. Abbildung 4.7 stellt die energetische Situation der Photoelektronenspektroskopie schematisch dar.

Die kinetische Energie  $E_{kin,k}^P$  eines aus einem kernnahen Rumpfniveau  $k$  emittierten und die Probe verlassenden Elektrons<sup>6</sup> beträgt unter Berücksichtigung der Energie der anregenden Strahlung  $h\nu$ , der Austrittsarbeit der Probe  $\phi^P$  und der Bindungsenergie des Elektrons  $E_{B,k}$  bezogen auf das Fermi-niveau  $E_F$ :

$$E_{kin,k}^P = h\nu - E_{B,k} - \phi^P \quad (4.7)$$

Der Probenhalter und damit die Probe und der Analysator stehen elektrisch in Kontakt und die Fermi-niveaus gleichen sich an. Da sich die Austrittsarbeiten von Probe und Analysator  $\phi^A$  in der Regel unterscheiden, stellt sich ein Kontaktpotential  $\Delta\phi$  ein, welches die Elektronen nach dem Austritt aus der Probenoberfläche entweder beschleunigt oder abbremst, sodass deren kinetischen Energien im Spektrometer  $E_{kin,k}^A$  unterschiedlich sind. Die Austrittsarbeit des Analysators kann unter Verwendung einer bekannten Anregungsenergie durch die Messung der kinetischen Energie der Fermikante einer metallischen Probe kalibriert werden. Diese Fermikante besitzt per Definition eine Bindungsenergie von  $E_B = 0 \text{ eV}$ . Die unbekannte Größe der Austrittsarbeit der Probe wird durch das Kontaktpotential aus Gleichung 4.7 eliminiert:

$$E_{kin,k}^A = h\nu - E_{B,k} - \phi^P - (\phi^A - \phi^P) = h\nu - E_{B,k} - \phi^A \quad (4.8)$$

Unter Kenntnis der Austrittsarbeit des Analysators können alle gemessenen kinetischen Energien mit Hilfe von Gleichung 4.8 in Bindungsenergien bezüglich des Fermi-niveaus umgerechnet werden. Ist die genau Energie der anregenden Röntgenstrahlung nicht bekannt, kann diese ebenfalls durch die Messung der kinetischen Energie der Fermikante einer metallischen Probe mit

<sup>6</sup>Für die Übertragung des Anregungsprozesses von einem Vielteilchen- in ein Einteilchenbild geht man von einer sehr schnellen Absorption des Photons aus, wodurch sich die Energiezustände in dieser Zeit nicht ändern.



Gleichung 4.8 berechnet werden, falls die Austrittsarbeit des Analysators bekannt ist. Die Austrittsarbeit der Probe kann bei bekannter Anregungsenergie aus der kinetischen Energie des Sekundärelektronenkante  $E_{SK}$  bestimmt werden:

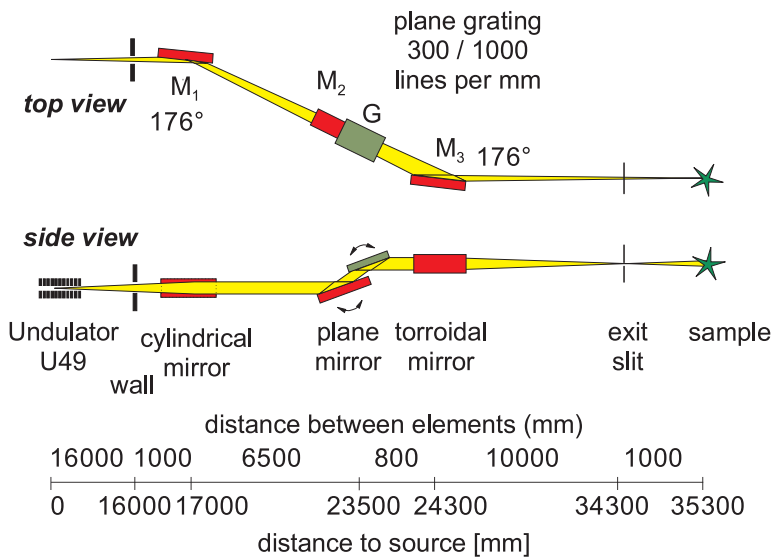
$$\phi^P = h\nu - E_{SK} \quad (4.9)$$

Wie bereits erwähnt, stehen für die Photoelektronenspektroskopie verschiedene Anregungsquellen zur Verfügung. Neben der Helium-Gasentladungslampe (HeI -  $h\nu = 21.22\text{ eV}$  oder HeII -  $40.82\text{ eV}$  [153]) für die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie wird für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie häufig eine monochromatisierte  $K_\alpha$ -Röntgenstrahlung, z.B. einer Aluminiumanode ( $h\nu = 1486.6\text{ eV}$  [153]), verwendet. Darüber hinaus hat der Einsatz von Synchrotronstrahlung in der Oberflächenforschung in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen [156].

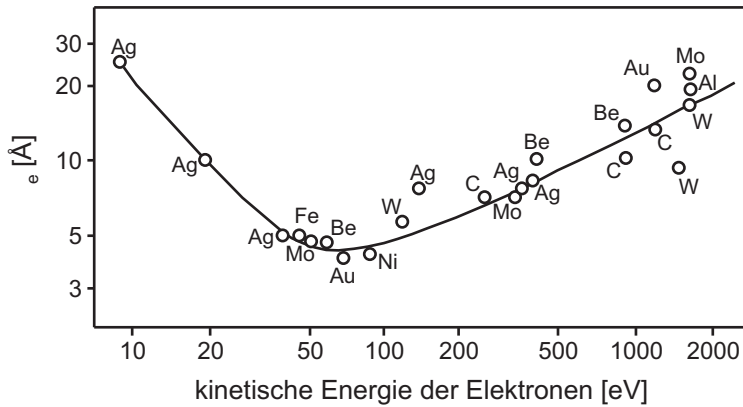
### B) Synchrotron induzierte Photoelektronenspektroskopie (SXPS)

Die in dieser Arbeit präsentierten Synchrotron induzierten Photoelektronenspektren sind bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY II) aufgenommen worden. Der Energiebereich des dort verwendeten Undulator-Strahlrohrs U49/2-PGM2 liegt bei  $85\text{--}1400\text{ eV}$  und wird im unteren Bereich durch die minimale Öffnung des Undulators sowie im oberen Bereich durch die Rotation des planaren Spiegels im Monochromator beschränkt. Der Energiebereich dieses Strahlrohrs ist auf die Analyse von Rumpfniveau-Emissionen optimiert, für die detaillierte Charakterisierung von Valenzbandzuständen oder Bandstrukturen ist es nicht geeignet. Hierfür könnten andere Strahlrohre wie z.B. das TGM7 eingesetzt werden. Dieses Strahlrohr liefert eine Energie im Bereich von  $6\text{--}120\text{ eV}$ . Abbildung 4.8 stellt den Aufbau des Strahlrohrs U49/2-PGM2 schematisch dar. Die entsprechenden Elemente sind in der Abbildung benannt. Für weitergehende Details bezüglich der Spezifikation des Strahlrohrs siehe Referenz [157].

Der große Vorteil einer Synchrotron-Strahlungsquelle liegt darin, dass die Anregungsenergie für die Photoelektronenspektroskopie mittels Undulatoren und Monochromatoren aus einem weiten Bereich des kontinuierlichen Synchrotronspektrums frei wählbar ist. Dies erlaubt es durch die Änderung der Anregungsenergie entsprechend Gleichung 4.7, die kinetische Energie der ein



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung des Strahlrohrs U49/2-PGM2 bei BESSY II [157].



**Abbildung 4.9:** Darstellung der mittleren freien Weglänge  $\lambda_e$  für Elektronen in Festkörpern als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen [158].

bestimmtes Rumpfniveau verlassenden Elektronen zu variieren und somit die Oberflächenempfindlichkeit eines Rumpfniveaus gezielt einzustellen. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen bestimmt die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen  $\lambda_e$  in einem Festkörper. Diese Weglänge variiert nur gering zwischen verschiedenen Materialien und deren Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen ist in Abbildung 4.9 dargestellt [158]. Die mittlere freie Weglänge besitzt ein Minimum von etwa 5 Å bei einer kinetischen Energie der Elektronen von  $\sim 50$  eV. Für diese Energien stammen die spektralen Informationen nur von den etwa ersten beiden Atomlagen der Probe. Dies entspricht der maximalen Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie. Für größere kinetische Energien bis  $\sim 1500$  eV steigt die mittlere freie Weglänge auf Werte von 20 – 30 Å an (etwa 15 Atomlagen), bei kinetischen Energien  $< 10$  eV kann diese auf bis zu 100 Å anwachsen.

Ein zusätzlicher Vorteil der Verwendung einer Synchrotron-Strahlungsquelle ist, dass für die anregende Röntgenstrahlung Linienbreiten von  $< 100$  meV erreicht werden können. Bei der standardgemäß verwendeten monochromatisierten Röntgenstrahlung einer Aluminium-Anode liegt die Linienbreite dagegen bei  $< 400$  meV. Die spektrale Auflösung einer Photoemissionslinie, d.h. die Gesamtenergieauflösung  $\Delta E(FWHM)$  („full-width at half maximum“ - Halbwertsbreite) hängt neben der Linienbreite der verwendeten Strahlungsquelle ( $\Delta E_Q$ ) jedoch unter anderem von der natürlichen Linienbreite aufgrund der endlichen Lebensdauer des Photoelektrons ( $\Delta E_N$ ) sowie dem Energieauflösungsvermögen des Analysators ( $\Delta E_A$ ) ab und beträgt:  $\Delta E(FWHM) = \sqrt{\Delta E_Q^2 + \Delta E_N^2 + \Delta E_A^2}$ . Der Analysator erreicht optimale Auflösung bei minimaler Geschwindigkeit (Passenergie) der Elektronen ( $\Delta E/E$  ist konstant). Um über den gesamten Messbereich eine konstante Auflösung zu gewährleisten, werden die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator auf eine konstante Geschwindigkeit abgebremst. Für optimierte Systeme ist unter Verwendung von Synchrotron induzierter Röntgenstrahlung eine Gesamtenergieauflösung von  $\sim 100$  meV möglich, wohingegen bei Standardsystemen eine Gesamtenergieauflösung von  $\sim 300$  meV erreicht wird. Ein weiterer Vorteil der Synchrotronstrahlung ist, dass der Photonenfluss der anregenden Röntgenstrahlung hier in der Regel um ein vielfaches (etwa zwei Größenordnungen) höher ist als bei standardgemäßen monochromatisierten Röntgenquellen. Dies wirkt sich direkt auf die Ausbeute an Photoelektronen und somit auf die in vergleichsweise sehr kurzer Zeit erreichbare Qualität an Spektren aus.

### C) Die Analyse von Photoemissionsspektren

Die verschiedenen Elemente des Periodensystems besitzen eindeutig definierte Photoemissionslinien bei charakteristischen Bindungsenergien. Anhand der Existenz von unterschiedlichen Linien in einem Photoemissionsspektrum kann somit auf die chemische Zusammensetzung der

analysierten Probenoberfläche geschlossen werden. Bei einer guten Energieauflösung wird die physikalisch-chemisch bedingte Struktur einer Emissionslinie sichtbar. Diese zeigt sich in der Spin-Bahn-Aufspaltung, welche die p-, d-, f-, ... Linien in zwei Niveaus ( $l + 1/2$  und  $l - 1/2$ ) separiert. Das Intensitätsverhältnis der beiden Niveaus entspricht deren Entartung  $(l + 1) : l$ , also z.B. 2 : 1 für p- und 3 : 2 für d-Niveaus.

Die genau Bindungsenergie eines Rumpfniveau-Elektrons eines bestimmten Elementes ist abhängig von dessen Bindungszustand. In monoatomaren Festkörpern besitzen die Rumpfniveaus eine feste Bindungsenergie. Betrachtet man nun ein Atom derselben Sorte, das in einem anderen Festkörper eingebunden ist, so sind dessen Bindungen partiell ionisch. Diese Veränderung der Valenzelektronendichte des Atoms und seiner Umgebung führt zu einer Veränderung der Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Die Emissionslinie eines bestimmten Elementes ist demnach entsprechend der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse im Photoelektronen-Spektrum verschoben. Dieser Effekt wird als "chemische Verschiebung" bezeichnet. Als ausschlaggebende Größe hierfür kann die Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Bindungspartner angenommen werden. In der Regel gilt: Je größer die Elektronendichte am Ort eines Atoms, je kleiner ist dessen Bindungsenergie. Die Bindungsenergie eines Elementes nimmt also mit steigender Oxidationszahl zu (siehe z.B. Abbildung 7.1 auf Seite 88).

Wird die chemische Verschiebung der Rumpfniveau-Emissionen durch die gebrochen Bindungen, bzw. durch eine Rekonstruktion einer kristallinen Oberfläche verursacht, spricht man von einem "surface core level shift" (SCLS). Diese Verschiebungen sind allerdings nur unter der Verwendung einer Synchrotron-Strahlungsquelle bei maximaler Oberflächenempfindlichkeit der emittierten Photoelektronen aufzulösen, da diese in der Regel nur die ersten ein bis zwei Atomlagen der Probenoberfläche betreffen (siehe z.B. Abbildung 2.2 auf Seite 18 oder Abbildung 2.5 auf Seite 21).

Im Falle eines Halbleiters kann die Position des Fermi-niveaus in der Energielücke in Abhängigkeit von dessen Dotierung variieren. Dies entspricht einer Verschiebung der Bindungsenergie aller Rumpfniveaus in Bezug auf das Fermi-niveau. Wie zuvor bereits erwähnt (siehe Kapitel 3.1.1) können elektronische Zustände an der Oberfläche (oder Adsorbate) eine Bandverbiegung im Halbleiter induzieren und somit zu einer Verschiebung der Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche führen. Da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Vergleich zu der Ausdehnung der Raumladungszone sehr viel kleiner ist ( $\lambda_e \ll W$ ), wird diese Bandverbiegung als Verschiebung der Bindungsenergien der Emissionslinien des Substrates beobachtet. Die Dotierung eines Halbleiters kann nur dann ermittelt werden, wenn eine Flachbandsituation vorliegt.

Die praktische Auswertung von Photoemissionsspektren erfordert deren Anpassung mit Hilfe mathematischer Funktionen. Vor der Anpassung muss allerdings zunächst der durch die Sekundärelektronen verursachte Untergrund von den Spektren abgezogen werden. In der Literatur existieren hierzu eine Vielzahl von Ansätzen (z.B. Polynom- oder Stufen-Funktionen), deren Verwendung von der jeweiligen Form des Untergrundes abhängt. Die Form einer Rumpfniveau-Emissionslinie lässt sich mathematisch als Faltung einer Gauß- und Lorentzfunktion beschreiben ("Voigt"-Funktion). Das apparative Auflösungsvermögen des Spektrometers geht in den Gauß-Anteil und die natürliche Linienbreite der Emission in den Lorentz-Anteil ein. Die Anpassung der Spektren erfolgt dann in der Regel durch die "least square fit"-Methode, bei der die Summe der Fehlerquadrate zwischen gemessenem und angepasstem Spektrum minimiert wird. Je nach Rumpfniveau und Anzahl der chemisch verschobenen Komponenten in einer Emissionslinie werden mehrere Gauß-Lorentz-Kurven an ein Spektrum angepasst. Um diese Anpassung zu vereinfachen (bzw. sinnvoll zu gestalten), können (bzw. müssen) charakteristische Parameter wie z.B. die Spin-Bahn-Aufspaltung einer Emissionslinie und das Intensitätsverhältnis dieser Dubletts

oder bekannte chemische Verschiebungen und Bindungsenergien vorgegeben (bzw. festgehalten) werden. Ziel der Anpassung ist die Ermittlung der für die Auswertung wichtigen Parameter wie die Bindungsenergie, die Halbwertsbreite oder die Intensität der Emissionslinie. Für die Genauigkeit der ermittelten Bindungsenergie ist ein Fehler von  $\pm 0.05$  eV zu berücksichtigen, der im Wesentlichen auf die Energieauflösung des Analysator und den Abstand der einzelnen Messpunkte zurückzuführen ist.

#### D) Die Bindungsenergie in Bezug auf das Valenzbandmaximum $E_B^{VB}$

Die Kenntnis der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus in Bezug auf die Position des Valenzbandmaximums ( $E_B^{VB}$ ) ist eine wichtige Voraussetzung, um Aussagen über die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters, wie z.B. die Passivierung der Oberfläche oder die Bandanpassung an einer Grenzfläche zu treffen<sup>7</sup>. Dieser Energieabstand ist eine Materialkonstante, d.h. er ist unabhängig von der Dotierung oder auftretenden Bandverbiegungen.

Für das Si 2p-Rumpfniveau wird der Bindungsenergieabstand in Bezug auf das Valenzbandmaximum anhand der während dieser Arbeit präparierten Si(111)  $7 \times 7$ -Oberflächen bestimmt. Die Qualität der  $7 \times 7$  rekonstruierten Silizium (111)-Oberflächen ist mittels der Elektronenbeugung (LEED), der Rastertunnelmikroskopie (STM) und den spektralen Merkmalen der hochaufgelösten Si 2p-Rumpfniveau-Photoelektronenspektren (SXPS) belegt. Für die Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche ergibt sich im Mittel eine Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.48 \pm 0.05$  eV. Unter der Annahme, dass für diese Oberfläche die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche  $E_F - E_{VB} = 0.63 \pm 0.05$  eV beträgt [159], ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen dem Si 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau und dem Valenzbandmaximum von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05$  eV. Dieser Wert weicht leicht von aus der Literatur bekannten Werten von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.80$  eV [146] bzw.  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.74$  eV [159] ab. Die Variation ist vermutlich auf Unterschiede bei der Bestimmung der absoluten Bindungsenergien zurückzuführen.

Für die II-VI-Verbindungshalbleiter wird die Bindungsenergie der Rumpfniveaus in Bezug auf die Position des Valenzbandmaximum aus der Auswertung der Valenzbandkanten und der Rumpfniveau-Bindungsenergien von eigenen hinreichend dicken Filmen des jeweiligen Materials bestimmt. Die hieraus ermittelten Größen und der Wert für das Silizium sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

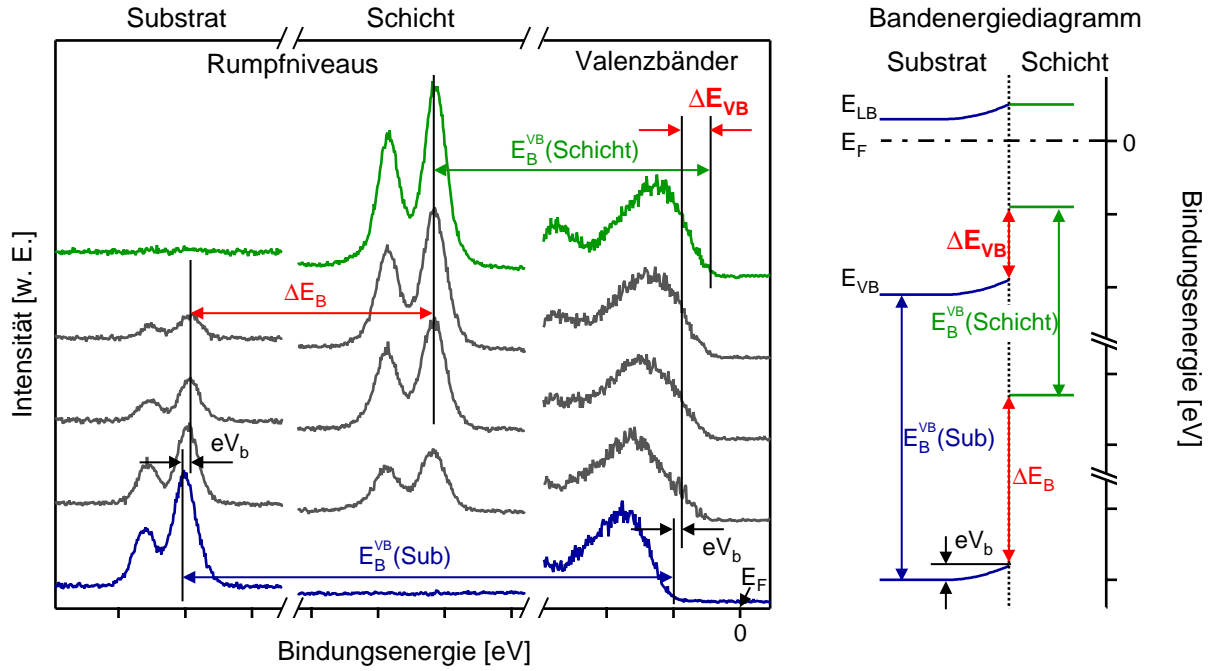
**Tabelle 4.6:** Zusammenfassung der Bindungsenergien in Bezug auf die Position des Valenzbandmaximums  $E_B^{VB}$  für Silizium und die in dieser Arbeit verwendeten II-VI-Verbindungshalbleiter.

	Silizium	ZnSe		ZnS		CdS	
Rumpfniveau	Si 2p <sub>3/2</sub>	Zn 3d <sub>5/2</sub>	Se 3d <sub>5/2</sub>	Zn 3d <sub>5/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>	Cd 4d <sub>5/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>
$E_B^{VB}$ [eV]	98.85	8.97	52.80	8.58	159.99	9.38	159.79

#### E) Die Bestimmung der Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen

Die Photoelektronenspektroskopie bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Bandanpassung von Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen [108, 160]. Die typische Vorgehensweise zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VB}$  über die Auswertung von Photoemissionsspektren ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Photoelektronenspektroskopie ist ein Verfahren, mit dem ausschließlich Informationen über besetzte elektronische Zustände, also die Zustände bis zum Va-

<sup>7</sup>Diese Aussagen könnten auch aus der Auswertung der Valenzbandmaxima erfolgen. Da sich deren Energien jedoch nicht so genau bestimmen lassen und bei Schicht-Systemen sich die Emissionen von Substrat und aufwachsender Schicht in der Regel überlagern, ist dieses Verfahren mit einem größeren Fehlern behaftet, sodass in der Regel die Rumpfniveaus verwendet werden.



**Abbildung 4.10:** Schematische Darstellung der experimentellen Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VB}$  einer Halbleiter/Halbleiter-Grenzfläche. Diese ergibt sich aus der Differenz der Bindungsenergien in Bezug auf die Position des Valenzbandmaximums  $\Delta E_B^{VB}$  von Substrat und Schicht.

lenzbandmaximum gewonnen werden können. Die Lage des Leitungsbandminimums kann mit diesem Verfahren nicht erfasst werden. Deshalb müssen zur Vervollständigung der Bandanpassung für die Bestimmung der Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_{LB}$  Literaturwerte der Energielücken der kontaktierten Halbleitermaterialien herangezogen werden. Die Vorgehensweise ist hierbei wie folgt: Vor der Kontaktbildung wird für die Substratoberfläche der Abstand eines Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_B^{VB}(Sub)$  bestimmt. Während der schrittweisen Abscheidung des Schichtmaterials werden die Rumpfniveau- und Valenzbandemissionen von Substrat und Schicht gemessen, bis die abgeschiedene Schicht eine Dicke erreicht hat, die keine Elektronen mehr aus dem Substrat passieren lässt ( $\approx 3\lambda_e$ ). Von einer abgeschiedenen Schicht mit hinreichender Dicke wird ebenfalls der Abstand eines Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_B^{VB}(Schicht)$  bestimmt. Anhand dieser Materialkonstanten und der Differenz der Bindungsenergien der entsprechenden Rumpfniveaus von Substrat und Schicht ( $\Delta E_B$ ) kann gemäß Gleichung 4.10 die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_{VB}$  berechnet werden. Für die experimentell bestimmten Größen muss ein Fehler von  $\pm 0.05$  eV angenommen werden, sodass sich für die Valenzbanddiskontinuität ein Fehler von  $\pm 0.10$  eV ergibt.

$$\Delta E_{VB} = |E_B^{VB}(Sub) - E_B^{VB}(Schicht)| - |\Delta E_B| \quad (4.10)$$

Theoretischen Arbeiten zeigen, dass die typischen Volumeneigenschaften eines Halbleiters nach der Abscheidung von etwa drei Monolagen erreicht werden [20]. Sinnvolle Aussagen zur Bandanpassung an Halbleiter-Grenzflächen können jedoch nur dann erfolgen, wenn die Bindungsenergieverschiebungen der Rumpfniveaus von Substrat und Schicht parallel erfolgen. Ein solcher Verlauf tritt dann auf, wenn Ladungen an der Grenzfläche oder in der Schicht im Substrat eine schichtdickenabhängige Bandverbiegung erzeugen. In der abgeschiedenen Schicht bildet sich da-

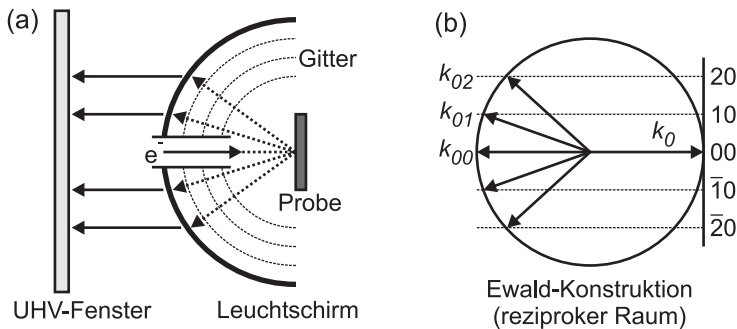
gegen aufgrund nur geringen Schichtdicke von wenigen Nanometern typischerweise keine Bandverbiegung aus. Im Falle eines nicht parallelen Verlaufs der Bindungsenergieverschiebungen ist die experimentelle Bestimmung der Bandanpassung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie nur bedingt möglich. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn bei der Abscheidung eine chemische Grenzflächenreaktionen auftritt.

#### 4.4.2 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED

Ein Standardverfahren zur Charakterisierung langreichweitiger Ordnungen von einkristallinen Oberflächen ist die Beugung niederenergetischer Elektronen ("Low Energy Electron Diffraction" - LEED). Die Entstehung von LEED-Bildern sowie deren quantitative und qualitative Auswertung sind ausführlich in der Literatur beschrieben [151, 152, 161, 162].

##### A) Das Messprinzip

Ein monochromatisierter Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von  $\sim 0.5$  mm und einer kinetischen Energie zwischen typischerweise 35 – 200 eV wird senkrecht auf eine einkristalline Probe fokussiert. Die Probe befindet sich dabei im Zentrum einer Anordnung konzentrischer sphärischer Metallgitter (siehe Abbildung 4.11 (a)). Die Elektronen bewegen sich im Ultrahochvakuum in dem feldfreien Raum zwischen dem innerem Gitter und der Probe auf diese zu und werden an ihr gestreut. Die in alle Richtungen gebeugten Elektronen werden durch eine Potentialdifferenz zwischen zwei weiteren Gittern und dem Leuchtschirm auf diesen beschleunigt. Diese beiden Gitter unterdrücken ebenfalls den unerwünschten Hintergrund an inelastisch gestreuten Elektronen. Die Beugung der Elektronen findet im Wesentlichen an der Oberfläche der einkristallinen Probe statt, das Kristallvolumen spielt aufgrund der nur geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen in dem verwendeten Energiebereich keine Rolle (siehe Abbildung 4.9). Da für diesen Energiebereich die Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_e$ <sup>8</sup> (für  $E_{kin}^e = 60$  eV gilt  $\lambda_e \approx 1.6$  Å) in der Größenordnung der atomaren Abstände auf der Oberfläche liegt, entsteht ein Beugungsmuster entsprechend der Struktur der Atome an der Oberfläche und bereits die in erster Ordnung gebeugten Elektronen lassen sich in einem großen Winkel abbilden.



**Abbildung 4.11:** (a) Schematischer Aufbau der LEED-Optik; (b) Ewald-Konstruktion der Beugung an Oberflächen.

Die räumliche Verteilung der an der periodischen Anordnung der Oberflächenatome elastisch gebeugten Elektronen ergibt sich aus den über die Bragg-Bedingung  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$  gegebenen Winkeln. In Abhängigkeit von der Energie der Elektronen und dem Abstand der Atome auf der Oberfläche bilden die gebeugten Elektronen Intensitätsmaxima in bestimmten Raumwinkeln. Die geometrische Bedingung für die konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronen ergibt sich aus der Ewald-Konstruktion (siehe Abbildung 4.11 (b)). Die Intensitätsmaxima sind für die

<sup>8</sup>Die de Broglie-Gleichung  $\lambda = \frac{h}{p}$  gibt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge von Materiewellen  $\lambda$  und dem Teilchenimpuls  $p = m \cdot v$ . Mit  $E_{kin}^e = 1/2 m \cdot v^2$  in eV ergibt sich die Wellenlänge in Å zu:  $\lambda = \frac{12.3}{\sqrt{E_{kin}^e}}$ .

Raumwinkel zu erwarten, in denen der vom Mittelpunkt der Ewald-Kugel ausgehende Vektor der elastisch gebeugten Elektronen einen Schnittpunkt der Gitterstäbe des reziproken Gitters der Oberfläche mit der Oberfläche der Ewald-Kugel trifft.

### B) Die Nomenklatur von Überstrukturen

Die vom Volumen vorgegebene dreidimensionale periodische Struktur wird an der Oberfläche eines Kristalls unterbrochen und bei Halbleitern oder anderen kovalent gebundenen Materialien liegen dort nicht abgesättigte Bindungen vor. Aufgrund des Bestrebens zur Reduktion der freien Energie kommt es in der Regel zu einer Umordnung von Atomen an der Oberfläche, wobei die Minimierung der freien Bindungen allein durch die Umordnung von Atomen an der Oberfläche oder über die Adsorption verschiedenster Elemente auf der Oberfläche erfolgen kann. Die Bereiche der Umordnungen oder der Adsorption besitzen eine im Vergleich zum Volumen des Materials andere Zusammensetzung und Struktur sowie teilweise auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften (siehe Kapitel 2.2). Die Umordnungen betreffen meist nur die ersten ein bis zwei Atomlagen und werden als Überstrukturen oder Rekonstruktionen bezeichnet. Diese sind in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration an Adsorbatatomen in einem bestimmten Bereich stabil.

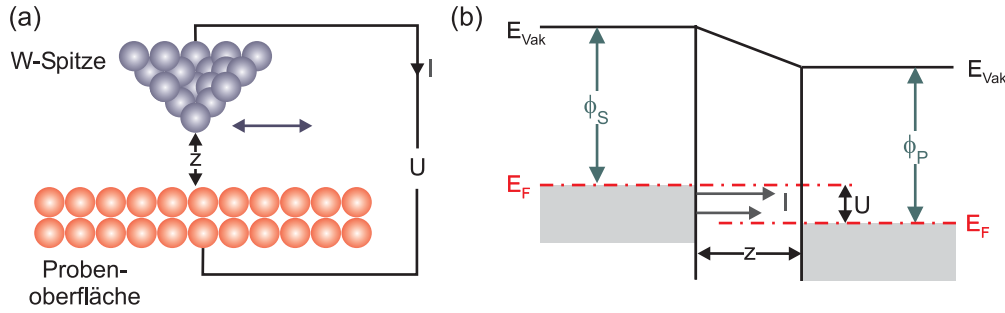
In der Literatur existieren verschiedene Methoden zur Beschreibung des zweidimensionalen Gitters von Überstrukturen [137], die dessen Periodizität in Bezug auf die der darunter liegenden Netzebenen des Substrates erfassen. Die am weitest verbreitete und in dieser Arbeit angewendete Nomenklatur von Überstrukturen folgt dem von Wood 1964 entwickelten System [163]. Diese beschreibt sowohl das Verhältnis der Basisvektoren der idealen nicht rekonstruierten Oberfläche ( $a$  und  $b$ ) zu denen der Überstruktur ( $a_s$  und  $b_s$ ) als auch einen Winkel, in dem die Flächeneinheit zelle zu den Basisvektoren des Substrates angeordnet ist. Liegt ein Adsorbat A auf einer z.B. Si( $hkl$ )-Oberfläche vor, das eine Überstruktur mit den Basisvektoren  $|a_s| = m|a|$  und  $|b_s| = n|b|$  unter einem Winkel  $\phi$  induziert, wird diese mit Si( $hkl$ ) $m \times n - R\phi^\circ - A$  bezeichnet. Für den Fall einer zentrierten Flächeneinheit zelle ist die Notation  $c(m \times n)$ . Die beispielsweise durch die Adsorption von 1/3 einer Monolage an Gallium auf der Silizium (111)-Oberfläche induzierte Rekonstruktion wird als Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R 30^\circ - Ga$  bezeichnet (siehe Abbildung 5.2 (a) auf Seite 62).

#### 4.4.3 Rastertunnelmikroskopie - STM

Die Rastertunnelmikroskopie ("Scanning Tunneling Microscopy" - STM) ist Anfang der 80er Jahre von Binnig, Rohrer *et al.* entwickelt worden [164–166] und hat seitdem eine enorme Verbreitung in der Oberflächenforschung erfahren. Diese Methode bietet die Möglichkeit der Charakterisierung von Oberflächen leitfähiger Festkörper auf atomarer Ebene. Die spätere Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie ("Atomic Force Microscopy" - AFM) hat dieses Analyseverfahren auf die nichtleitenden Oberflächen erweitert [167]. Eine Übersicht über die Grundlagen zur diesen Analyseverfahren und zu deren Anwendungen findet sich in einer Reihe von Lehrbüchern [168, 169].

##### A) Das Messprinzip

Ein Rastertunnelmikroskop besteht aus einer metallischen Tunnelspitze, die mit Hilfe einer Piezo-Steuerung über die Probenoberfläche bewegt werden kann ("Rastern"). Zwischen der Spitze und der Probe wird eine Spannung (10 mV bis zu einigen Volt) angelegt und die Spitze wird über die Piezo-Steuerung an die zu untersuchende Oberfläche angenähert, bis ein Tunnelstrom einsetzt (siehe Abbildung 4.12 (a)). Der Abstand zwischen Probe und Spitze beträgt dann weniger als 1 nm. Das Messprinzip der Rastertunnelmikroskopie beruht demnach auf dem quan-



**Abbildung 4.12:** (a) Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. Die Spitze wird an die zu untersuchende Oberfläche angenähert, bis ein Tunnelstrom einsetzt; (b) Aufgrund der zwischen Probe und Spitze angelegten Spannung ist die Lage der beiden Fermi-niveaus gegeneinander verschoben und die Elektronen tunneln je nach angelegtem Potential von der Probe in die Spitze oder umgekehrt.

tenmechanischen Tunneleffekt. Aufgrund ihrer Welleneigenschaften sind Elektronen dazu in der Lage, eine Energiebarriere zu überwinden, indem sie diese durchtunneln. In der Quantenmechanik ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens an einem bestimmten Ort proportional zum Quadrat seiner Wellenfunktion. Innerhalb einer Energiebarriere fällt die Wellenfunktion exponentiell ab. Bei einer sehr dünnen Barriere besteht die Möglichkeit, dass die Wellenfunktionen eines Elektrons innerhalb der Barriere nicht vollständig abklingt. Das Elektron hat dann auf beiden Seiten der Barriere eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übertragen auf die Rastertunnelmikroskopie bedeutet dies, dass zwischen einer metallischen Spitze und einer ausreichend leitfähigen Probe ein Strom (0.1 – 10 nA) fließt, wenn der Abstand zwischen diesen  $\sim 1$  nm beträgt. Aufgrund der zwischen Probe und Spitze angelegten Spannung ist die Lage der beiden Fermi-niveaus gegeneinander verschoben (siehe Abbildung 4.12 (b)). Die Elektronen tunneln je nach Vorzeichen der angelegten Spannung dann entweder aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe oder umgekehrt aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze. Während der Messung wird die Spitze zeilenweise über die Probe bewegt und der Tunnelstrom, also der Abstand zwischen Probe und Spitze, aufgezeichnet. Dieser Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab (siehe Gleichung 4.11) und kann auf zwei unterschiedliche Weisen (siehe unten) zur Abbildung der Probenoberfläche verwendet werden. Für eine Abstandsänderung von nur  $\Delta z = 1$  Å ändert sich der Tunnelstrom typischer Weise um einen Faktor von 10. Diese Sensibilität ermöglicht die mit der Rastertunnelmikroskopie erreichbare atomare Auflösung.

$$I \sim \frac{\sqrt{\Phi_{eff}}}{z} U \cdot \exp(-\kappa \cdot z) \quad (4.11)$$

$I$ :	Tunnelstrom.	$U$ :	Angelegte Spannung.
$\Phi_{eff}$ :	Effektive Austrittsarbeit: $= 1/2(\Phi_S + \Phi_P)$ .	$z$ :	Tunnelabstand.
$\kappa$ :	Inverse Abklinglänge: $= 2\sqrt{2m\Phi_{eff}/\hbar^2}$	$\Phi_{S,P}$ :	Austrittsarbeit von Spitze bzw. Probe

Im “Constant-Current“-Modus wird der Tunnelstrom beim Rastern über die elektronische Rückkopplung konstant gehalten. Der Tunnelabstand variiert und wird mit der Topographie der Probe gleichgesetzt. Tatsächlich wird jedoch die Zustandsdichteverteilung der Elektronen nahe dem Fermi-niveau abgebildet. Vor allem bei Halbleiter-Oberflächen können in Abhängigkeit des Probenpotentials (tunneln in die oder aus den besetzten Zuständen der Probe) sehr



unterschiedliche Bilder entstehen. Im “Constant Height“-Modus wird der Tunnelabstand beim Rastern über die Oberfläche konstant gehalten und der Tunnelstrom gemessen. Dieser Modus erlaubt ein schnelleres Rastern auf sehr ebenen Oberflächen. Die heute verwendeten Rastertunnelmikroskope werden in der Regel in einem kombinierten Modus betrieben. Dieser wird je nach Beschaffenheit der Oberfläche und den dafür notwendigen Tunnelbedingungen angepasst, um eine stabile Abbildung der Oberfläche zu gewährleisten.

Die Auflösung der Rastertunnelmikroskopie ist nur durch die Genauigkeit der Piezo-Steuerung, der Tunnelstromverstärkung und vor allem durch die Schwingungsdämpfung begrenzt. Die Problembereiche dieses Verfahrens sind die Spitzenherstellung und der thermische Drift. Mechanische Erschütterungen lassen sich durch spezielle Dämpfungen verringern.



## Teil II

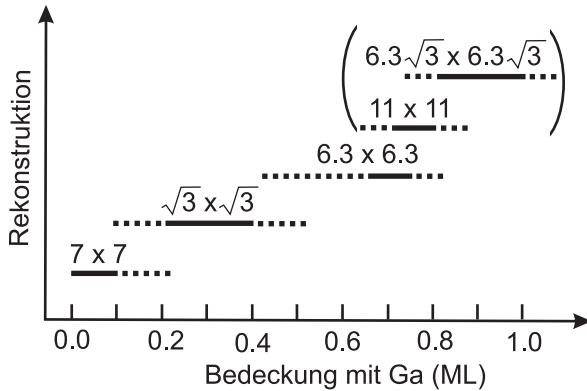
### Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche



## 5 Schrittweise Abscheidung von Gallium und Selen

### 5.1 Si(111)–Ga-Oberflächen-Rekonstruktionen

Die Abscheidung von Gallium auf die Silizium (111)-Oberfläche bei erhöhter Substrattemperatur erzeugt je nach Menge des angebotenen Galliums eine Vielzahl unterschiedlicher, teilweise äußerst komplexer Oberflächen-Rekonstruktionen. Die bisher bekannten Überstrukturen wurden von Lifshitz *et al.* [137] zusammengefasst und sind in Abbildung 5.1 für eine Substrattemperatur von 550°C in Abhängigkeit von der Bedeckung schematisch dargestellt. Die Abscheidung von Gallium bis zu einer Bedeckung von 1/3 einer Monolage<sup>1</sup> führt zu einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R 30^\circ$  - Ga Rekonstruktion<sup>2</sup> der Oberfläche. Auf dieser Oberfläche sitzen die Gallium-Atome auf den kristallographischen  $T_4$ -Plätzen der Silizium (111)-Oberfläche und jedes Gallium-Atom sättigt die freien Bindungen dreier Silizium-Oberflächen-Atome ab. Die schematische Struktur der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  - Ga-Oberfläche ist in Abbildung 5.2 (a) dargestellt.

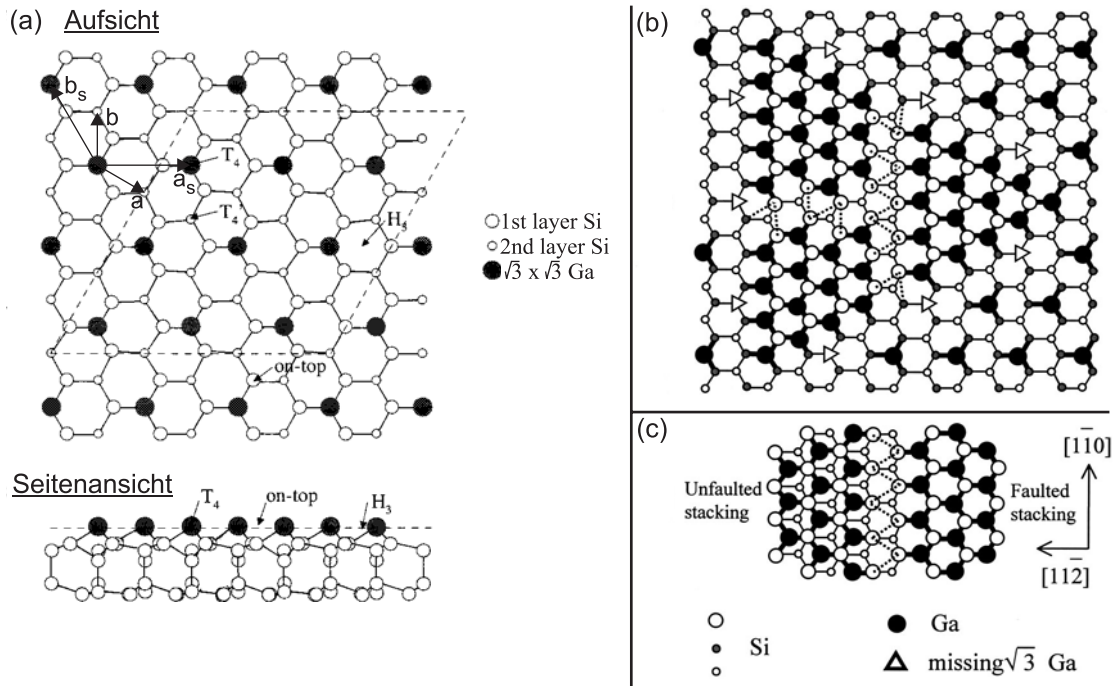


**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der bei einer Substrattemperatur von 550°C durch Gallium induzierten Rekonstruktionen der Silizium (111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Bedeckung [137].

Erhöht man die Konzentration von Gallium auf der Silizium (111)-Oberfläche ( $> 1/3$  ML), werden in der ersten Lage der Silizium-Oberfläche die Silizium-Atome zunehmend durch Gallium-Atome ersetzt und überschüssige Silizium-Atome diffundieren zu den Stufen. Innerhalb der obersten Lage der Silizium-Oberflächen-Atome bindet dann jedes Gallium-Atom an drei Silizium-Atome. Diese Lage von Gallium-Atomen relaxiert nach innen, sodass näherungsweise eine  $sp^2$ -Konfiguration der Gallium-Bindungsorbitale erreicht wird. Der Platz, den die Gallium-Atome hierbei einnehmen, ist größer als der Platz, den das Silizium-Gitter ihnen zur Verfügung stellen kann. Somit führt diese Atom-Anordnung zu Spannungen in der Oberfläche. Diese Spannungen werden dadurch angebaut, dass sich auf der Oberfläche dreieckige planare Si-Ga-Inseln mit einer Seitenlänge von maximal  $\sim 24 \text{ \AA}$  bilden, deren Anzahl mit steigender Konzentration an Gallium zunimmt [170, 171]. Diese Struktur der Si(111)–Ga-Oberfläche wird als  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion bezeichnet ( $24 \text{ \AA} : 3.84 \text{ \AA} \cong 6.3$ ) und wurde ursprünglich mittels Beugung hoch-energetischer Elektronen (reflection high-energy electron diffraction - RHEED) identifiziert [172]. Die planaren Si-Ga-Inseln werden durch quasi-periodische Versetzungen in Form verschiedener

<sup>1</sup>Eine Monolage (ML) wird definiert als die Bedeckung, bei der ein Gallium-Atom pro Silizium-Oberflächen-Atom vorliegt. Dies entspricht  $7.83 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ .

<sup>2</sup>Auf die Angabe des Winkels relativ zum Substrat wird für diese Rekonstruktion im Folgenden verzichtet.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der Struktur der Si(111)–Ga-Oberfläche für verschiedene Bedeckungen an Gallium: (a)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion für die Bedeckung von  $1/3$  ML [173]. (b) Die charakteristische Struktur planarer dreieckiger Si-Ga-Inseln der  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion, wie sie für Bedeckung bis  $\sim 0.7$  ML beobachtet werden [171]. Die Inseln sind durch Reihen von Si-Si-Bindungen voneinander getrennt. (c) Die zueinander versetzten Domänen von Si-Ga-Inseln in unterschiedlicher Position zur Volumen-Kristallstruktur der  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion, wie sie für Bedeckung von  $\sim 1$  ML auftreten [174].

Domänen voneinander getrennt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Atomen innerhalb einer Domäne beträgt  $\sim 4.1 \text{ \AA}$  und zwischen den Domänen bilden sich Streifen von Si-Si-Bindungen aus [171]. Die schematische Struktur dieser Oberfläche ist in Abbildung 5.2 (b) dargestellt.

Nach Otsuka *et al.* [172] entspricht die  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche einer Bedeckung von  $\sim 0.7$  ML. Für eine Bedeckung von  $\sim 0.8$  ML wird von der Ausbildung einer  $11 \times 11$  Rekonstruktion (hier nicht schematisch dargestellt) berichtet, die in eine  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3} - R 30^\circ$  Rekonstruktion (siehe Fußnote <sup>2</sup> auf vorheriger Seite) übergeht, wenn die Bedeckung an Gallium ungefähr  $\sim 1$  ML erreicht [137, 172]. Der Übergang zwischen den Rekonstruktionen  $6.3 \times 6.3 \rightarrow 11 \times 11 \rightarrow 6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  wird jedoch ausschließlich für Substrattemperaturen von  $550^\circ\text{C}$  beobachtet. Die schematische Struktur der  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion ist in Abbildung 5.2 (c) dargestellt. Mit dem Übergang zu dieser Rekonstruktion stellt sich eine andere Orientierung und Größe der Si-Ga-Inseln auf der Oberfläche ein. Dreieckige isolierte Domänen mit gefalteter Struktur (“faulted stacking“ <sup>3</sup>) und gleicher Ausrichtung sind quasi-periodisch in kleineren Bereichen mit nicht gefalteter Struktur (“unfaulted stacking“ <sup>4</sup>) eingebettet [174]. Die Ausrichtung dieser Domänenstruktur ist um  $30^\circ$  gegenüber der Silizium (111)-Oberfläche gedreht. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Atomen innerhalb einer

<sup>3</sup>Hier sitzen die Atome der Si-Ga-Inseln auf Plätzen, die zu den regulären Plätzen der Volumen-Kristallstruktur versetzt sind.

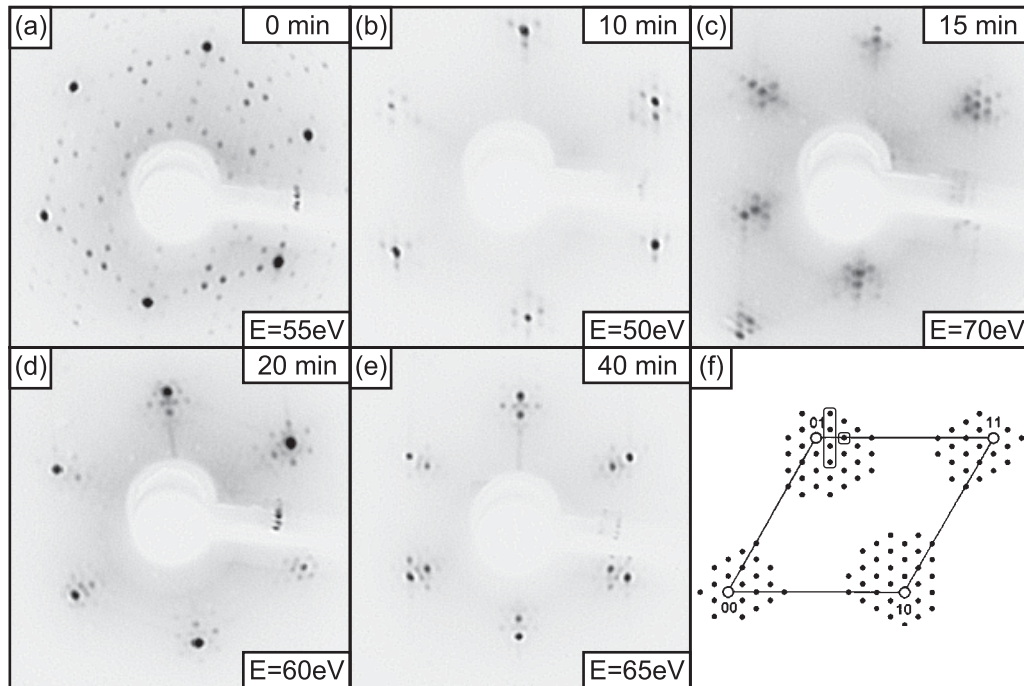
<sup>4</sup>Hier sitzen die Atome der Si-Ga-Inseln auf den regulären Plätzen der Volumen-Kristallstruktur.

Domäne beträgt auch hier  $\sim 4.1 \text{ \AA}$ . Der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten dreieckigen Domänen ist  $\sim 43 \text{ \AA}$ . Dies entspricht ungefähr  $11.3 \cong 6.3\sqrt{3}$  mal der Gitterkonstante der Silizium (111)-Oberfläche ( $3.84 \text{ \AA}$ ). Die  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  unterscheidet sich also von der  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion weitestgehend durch eine andere Orientierung und die Größe der sich bildenden Domänen. Die genau Position der im Vergleich zu der  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion zusätzlich vorhandenen Gallium-Atome ist bisher jedoch nicht aufgeklärt. Diese wird mit einer Veränderung der Anordnung der Atome unterhalb der Si-Ga-Inseln und nicht mit einer Modifikation dieser obersten Lage in Verbindung gebracht, da mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) keine strukturellen Änderungen innerhalb der Domänen der Si-Ga-Inseln beobachtet werden [174, 175].

## 5.2 Präparation der Si(111)–Ga-Oberfläche

### 5.2.1 LEED-Untersuchungen

In Abbildung 5.3 sind die nach der Abscheidung von Gallium auf eine n-Si(111) $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$  aufgezeichneten LEED-Bilder dargestellt. Abbildung 5.3 (a) zeigt die Ausgangssituation für das Experiment, die  $7 \times 7$  rekonstruierte Silizium (111)-Oberfläche. Die Abscheidung von Gallium erfolgt für unterschiedliche Zeiten, beginnend mit 10 min und im Folgenden für 15 min, 20 min und 40 min (siehe Abbildung 5.3 (b)-(e)) mit einer Rate von  $1 \text{ \AA}/\text{min}$ . Die Identifikation der abgebildeten Oberflächen-Rekonstruktionen erfolgt mit Hilfe einer Linienprofilanalyse.

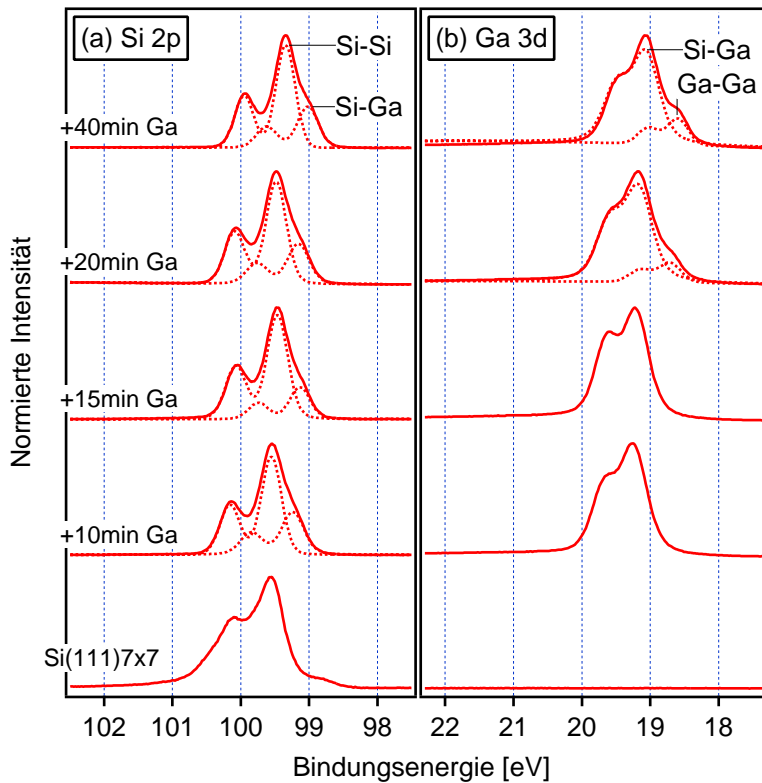


**Abbildung 5.3:** LEED Bilder, aufgenommen nach der Abscheidung von Gallium auf eine n-Si(111) $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$  für eine Zeit von (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min und (e) 40 min. Für die Zuordnung der entsprechenden Rekonstruktionen siehe Text. Eine schematische Darstellung der  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion nach Lifshitz *et al.* [137] ist in (f) dargestellt. Die in den LEED-Bildern (d) und (e) erkennbaren Reflexe sind hier hervorgehoben.

Aus der Linienprofilanalyse der LEED-Bilder nach einer Abscheidezeit von 10 min bzw. 15 min Gallium (siehe Abbildung 5.3 (b) und (c)) hat sich keine Periodizität ergeben, die eindeutig einer der für die Silizium (111)-Oberfläche bekannten Rekonstruktion zugeordnet werden kann. Daher wird angenommen, dass die aufgezeichneten LEED-Bilder einer Überlagerung verschiedener Oberflächen-Rekonstruktionen entsprechen ( $6.3 \times 6.3 + 11 \times 11$ ), die bei einer Bedeckung der Oberfläche unterhalb einer Monolage Gallium auftreten können. Nach einer Abscheidezeit von 20 min an Gallium (siehe Abbildung 5.3 (d)) sind in dem aufgezeichneten LEED-Bild einige Reflexe zu erkennen, die charakteristisch für die  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion der mit Gallium bedeckten Silizium (111)-Oberfläche sind. Das abgebildete LEED-Bild ist für diese Bedeckung jedoch noch nicht besonders scharf ausgebildet. Eine weitere Erhöhung der Konzentration an Gallium auf der Silizium-Oberfläche führt zu deutlich schärferen Reflexen. Nach einer Abscheidezeit von 40 min (siehe Abbildung 5.3 (e)) kann eindeutig die  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion der Oberfläche identifiziert werden.

### 5.2.2 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

In Abbildung 5.4 sind die zu den zuvor gezeigten LEED-Bildern gehörigen Photoelektronenspektren des (a) Si 2p- und (b) Ga 3d-Rumpfniveaus dargestellt. Die Anregung der Photoelektronen-Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140$  eV. Die Form und die Bindungsenergie des Spektrums der Si(111) $7 \times 7$  rekonstruierten Oberfläche stehen in Übereinstimmung mit zuvor veröffentlichten Daten [7, 94, 100, 101, 176] (siehe Abbildung 2.5). Die Bindungsenergie der Volumenkomponente des Si 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveaus beträgt  $E_B = 99.53$  eV. Dies entspricht einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.68$  eV.



**Abbildung 5.4:** Photoelektronenspektren der (a) Si 2p- und (b) Ga 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Gallium auf eine n-Si(111) $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 550°C für eine Zeit von 10 min, 15 min, 20 min und 40 min. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf die gleiche Höhe normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.



Mit der Abscheidung von Gallium auf die Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche verschwindet die charakteristische Form der  $7 \times 7$  rekonstruierten Oberfläche und das Si 2p-Rumpfniveau nimmt eine Struktur an, die der Emissionen von zwei verschiedenen Komponenten entspricht (siehe Abbildung 5.4 (a)). Die dominierende Komponente wird den Emission der Volumen-Atome des Silizium-Substrates zugeordnet, wohingegen die um 0.33 eV verschobene niederenergetische Komponente mit geringerer Intensität auf die Emission der Silizium-Atome der Si-Ga-Oberflächenphase zurückzuführen ist. Die Form der Si 2p-Rumpfniveau-Emission ist für alle Bedeckungen nahezu identisch. Die Verschiebungen auf der Bindungsenergieskala sind parallel zu den Verschiebungen der Ga 3d-Rumpfniveau-Emission und auf unterschiedliche Bandverbiegungen an der Oberfläche des Silizium-Substrates zurückzuführen. Nach der Abscheidung von Gallium für 40 min ergibt sich die Bindungsenergie der Silizium Volumen-Komponente zu  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.34 \text{ eV}$ . Dies entspricht einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.49 \text{ eV}$  und steht in guter Übereinstimmung zu Resultaten von Althainz et al. [177, 178].

Die nach einer Abscheidezeit von 10 min und 15 min aufgezeichneten Ga 3d-Rumpfniveau-Emissionen zeigen eine Struktur, die ausschließlich auf die Emission einer einzelnen Komponente zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.4 (b)), wie es für die Si(111) $6.3 \times 6.3$  – Ga Rekonstruktion zu erwarten ist. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration an Gallium auf der Oberfläche ist eine zweite, um 0.46 eV verschobene, niederenergetische Komponente in der Ga 3d-Emission zu erkennen. Die Bindungsenergie der dominierenden Komponente nach einer Abscheidezeit von 40 min beträgt  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.06 \text{ eV}$  und die der niederenergetischen Komponente  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 18.60 \text{ eV}$ . Dies entspricht ungefähr der Bindungsenergie von metallischem Gallium.

### 5.2.3 Diskussion

Nach den Ergebnissen der LEED-Untersuchungen und dem von Lifshitz *et al.* [137] entwickelten Oberflächen-Phasen-Diagramm (siehe Abbildung 5.1), wird die Bedeckung von einer Monolage Gallium auf der Silizium (111)-Oberfläche nach einer Abscheidezeit von 40 min Gallium erreicht. Da die Abscheiderate  $\sim 1 \text{ Å/min}$  beträgt, entspricht die nominelle Bedeckung der Oberfläche nach 40 min Abscheidung von Gallium mehreren Monolagen. Aus diesem Grund muss angenommen werden, dass der Haftkoeffizient für Gallium auf der Oberfläche deutlich kleiner als eins ist, da keine eindeutigen Anzeichen für die Bildung von Gallium-Inseln vorliegen. Ein geringer Haftkoeffizient wird ebenfalls durch die Beobachtungen der Desorption von Gallium von der Silizium (111)-Oberfläche bei hohen Substrat-Temperaturen (Otsuka *et al.* [172]) bestätigt. Im Falle eines konstanten Haftkoeffizienten wäre eine Bedeckung von  $1/3$  einer Monolage ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion) nach einer Abscheidezeit von 10 – 15 min zu erwarten. Dies ist jedoch nicht zu beobachten und die aufgezeichneten LEED-Bilder zeigen eine Struktur, die gemäß dem Oberflächen-Phasen-Diagramm eher auf eine Bedeckung von größer einer halben Monolage Gallium hinweist. Aus dem binären Si-Ga-Phasendiagramm ist weder eine Silizid-Bildung noch eine Löslichkeit von Gallium in Silizium zu entnehmen [143]. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass der Haftkoeffizient mit zunehmender Bedeckung der Silizium-Oberfläche in Folge der Passivierung der Oberfläche mit Gallium abnimmt, da sich die Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze für das Gallium auf der Oberfläche mit der Bildung der unterschiedlichen Rekonstruktionen zunehmend verringert.

Die Bindungsenergie der in der Ga 3d-Emission nach einer Abscheidezeit von 40 min beobachteten niederenergetischen Komponente lässt die Vermutung zu, dass sich metallisches Gallium auf der Oberfläche bildet. Die Existenz von metallischem Gallium auf der Oberfläche sollte

jedoch im Valenzband zum Auftreten einer metallischen Fermikante führen, was jedoch nicht beobachtet wird (Spektrum hier nicht dargestellt). Beim Wachstum von Gallium-Inseln wäre mit zunehmender Abscheidung eine signifikante Zunahme der Intensität der niederenergetischen Komponente in der Gallium-Emission zu erwarten. Dies ist ebenfalls nicht zu beobachten. Daher kann die Existenz von Gallium-Inseln auf der Oberfläche mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

Chen *et al.* haben für das Auftreten der  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion die Existenz von Rekonstruktionen unterhalb der Si-Ga-Oberflächenphase vorgeschlagen [175]. Die Beobachtung von metallartigen Ga-Ga-Bindungen könnte demnach dadurch erklärt werden, dass Silizium-Atome teilweise aus der zweidimensionalen Si-Ga-Oberflächenphase herausgelöst und von Gallium-Atomen ersetzt werden. Dieser Prozess müsste mit der Bildung von Zwischengitter-Fehlstellen verbunden sein, um die Elektronenkonfigurationsregel für die Oberfläche zu erfüllen [102]. Dieser Erklärungsansatz ist jedoch fragwürdig, da in der Si 2p-Rumpfniveau-Emission nach einer Abscheidung von 40 min Gallium keine signifikante Änderung zu beobachten ist, die mit der Entstehung der zweiten Komponente in der Ga 3d-Emissionslinie zu korrelieren ist. Daher ist die wahrscheinlichste Erklärung für die zusätzliche Komponente in der Ga 3d-Emissionslinie die Anwesenheit von überschüssigem Gallium auf der Si-Ga-Oberflächenphase.

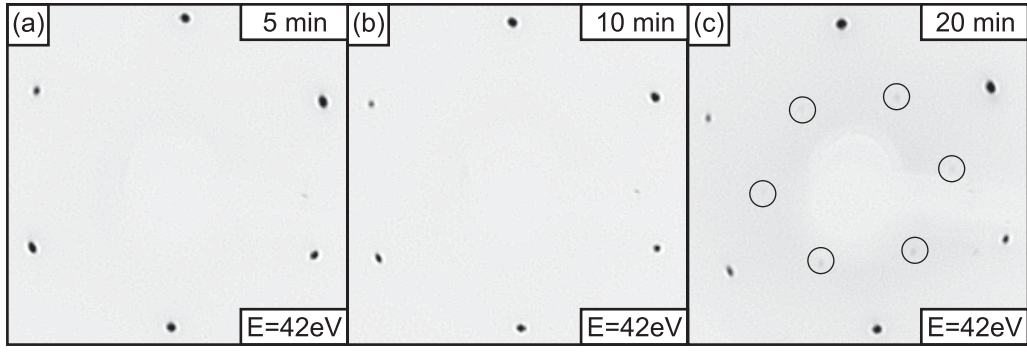
Abschließend muss festgestellt werden, dass die atomare Anordnung der Gallium-Atome für die  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche nicht vollständig beurteilt werden kann und es somit nicht möglich ist, auf die genaue Anzahl der Gallium-Atome auf der Oberfläche zu schließen. Daher ist schwer zu erkennen, wann auf der Oberfläche eine Monolage Gallium ( $7.83 \times 10^{14}$  Atomen/cm<sup>2</sup>) vorhanden sind. Aufgrund der Ergebnisse ist jedoch zu vermuten, dass mehr Gallium-Atome in die Oberfläche eingebaut werden, als zur Vollendung einer Monolage notwendig sind.

## 5.3 Selenisierung der Si(111)–Ga-Oberfläche

### 5.3.1 LEED-Untersuchungen

In Abbildung 5.5 sind die nach der Selenisierung der Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $\approx 550^\circ\text{C}$  aufgenommen LEED-Bilder dargestellt. Die Selenisierung erfolgt für unterschiedliche Zeiten von (a) 5 min, (b) 10 min und (c) 20 min mit einer Rate von  $2 - 3 \text{ \AA/min}$  und die Identifikation der abgebildeten Oberflächen-Rekonstruktionen erfolgt mit Hilfe einer Linienprofilanalyse.

Mit der Selenisierung der Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche verschwinden die charakteristischen Beugungsmaxima, wie sie für die mit Gallium bedeckte Silizium (111)-Oberfläche beobachtet werden (siehe Abbildung 5.5). Nach der Selenisierung für 5 min zeigt die Oberfläche bereits eine dreizählige Symmetrie und es wird eine  $1 \times 1$  Rekonstruktion der Oberfläche beobachtet (siehe Abbildung 5.5 (a)). Dieses Beugungsbild ist charakteristisch für die Si(111):GaSe-Oberfläche und verdeutlicht die epitaktische Ankoppelung der GaSe-“Halblage“ an die Silizium (111)-Oberfläche. Erhöht man die Zeit der Selenisierung auf 10 min ist keine Veränderung in dem aufgezeichneten LEED-Bild zu beobachten und die  $1 \times 1$  Rekonstruktion der Oberfläche bleibt vollständig erhalten (siehe Abbildung 5.5 (b)). Nach einer Selenisierung von 20 min treten zusätzliche Beugungsreflexe auf, die jedoch eine sehr geringe Intensität besitzen und daher durch Kreise hervorgehoben sind (siehe Abbildung 5.5 (c)). Diese Beugungsmaxima können einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche zugeordnet werden, die neben der dreizähligen  $1 \times 1$  Rekonstruktion zusätzlich auf der Oberfläche vorliegt. Die Existenz einer



**Abbildung 5.5:** LEED Bilder, aufgenommen nach der Selenisierung einer  $\text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $\approx 550^\circ\text{C}$  für eine Zeit von (a) 5 min, (b) 10 min und (c) 20 min.

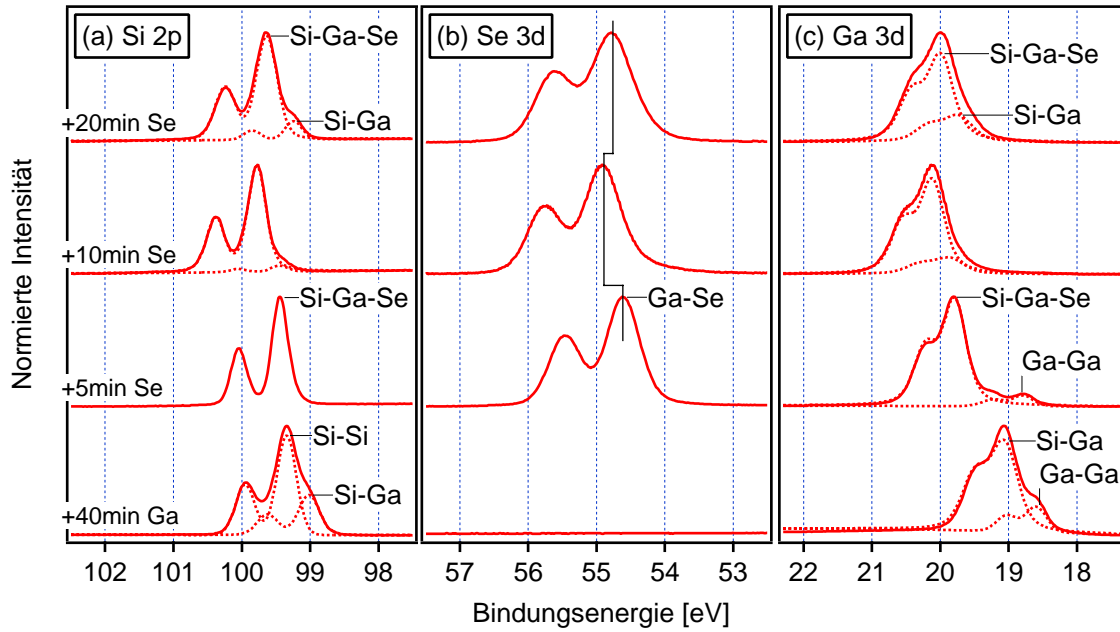
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche ist für eine Bedeckung der Oberfläche mit  $1/3$  einer Monolage an Gallium bekannt [137]. Demzufolge ist davon auszugehen, dass nach einer Selenisierung von 20 min wieder Bereiche auf der Oberfläche vorhanden sind, die nur noch mit Gallium bedeckt sind.

### 5.3.2 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

In Abbildung 5.6 sind die zu den zuvor gezeigten LEED-Bildern gehörigen, nach der Selenisierung aufgezeichneten Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d- und (c) Ga 3d-Rumpfniveaus dargestellt. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140\text{ eV}$ .

Mit der Selenisierung der  $\text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche ändert sich sowohl die Form als auch die Position der Si 2p-Emissionslinie. Nach der Selenisierung für 5 min wird eine sehr scharf ausgebildete Linie mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.44\text{ eV}$  beobachtet. Die Form der Linie kann ausschließlich auf die Emission einer einzelnen Komponente zurückgeführt werden. Eine zusätzliche Emission der mit GaSe terminierten Silizium-Oberflächen-Atome ist nicht zu erkennen. Die nach der Selenisierung für 5 min aufgezeichnete Se 3d-Emissionslinie mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.61\text{ eV}$  ist ebenfalls ausschließlich auf eine einzelne Komponente, den Selen-Atomen innerhalb der  $\text{Si}(111):\text{GaSe}$ -Oberfläche zurückzuführen. Im Gegensatz dazu zeigt die Ga 3d-Rumpfniveau-Emission nach der Selenisierung für 5 min zwei deutlich voneinander getrennte Komponenten. Die intensivere Emission mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.79\text{ eV}$  ist den Emissionen von Gallium-Atomen innerhalb der  $\text{Si}(111)1 \times 1:\text{GaSe}$ -Oberfläche zuzuordnen. Die von der Intensität her schwächere um  $\sim 1.00\text{ eV}$  zu kleineren Energien verschobene zweite Komponente, ist aufgrund der Bindungsenergie von  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 18.8\text{ eV}$  auf überschüssiges metallisches Gallium auf der Oberfläche zurückzuführen.

Mit der Selenisierung der  $\text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche für 10 min verschieben sich die Emissionen des Si 2p-, Se 3d- und Ga 3d-Rumpfniveaus in Folge einer Reduzierung der Bandverbiegung an der Oberfläche des Substrates parallel zu höheren Bindungsenergien und betragen  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.78\text{ eV}$ ,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.89\text{ eV}$  und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 20.12\text{ eV}$ . In der Si 2p-Rumpfniveau-Emission entsteht eine zweite Komponente, die um  $\sim 0.39\text{ eV}$  zu kleineren Energien verschoben ist, aber nur eine geringe Intensität besitzt und daher nicht sehr deutlich zu erkennen ist. Die Intensität dieser zweiten Komponente nimmt mit zunehmender



**Abbildung 5.6:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d- und (c) Ga 3d-Rumpfniveaus nach der Selenisierung der  $\text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$  für eine Zeit von 0 min, 5 min, 10 min und 20 min. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140\text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf die gleiche Höhe normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

Selenisierung (20 min) zu und das Spektrum des Si 2p-Rumpfniveaus nimmt eine Form an, die von der zuvor diskutierten Abscheidung von Gallium auf die  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche her bekannt ist (siehe Abbildung 5.4). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass mit zunehmender Selenisierung ein Teil der Oberfläche nicht mehr mit GaSe terminiert ist und ebenfalls Si-Ga-Bindungen auf der Oberfläche vorliegen. Parallel zur Si 2p-Emission ist mit zunehmender Selenisierung (10 min bzw. 20 min) auch in der Ga 3d-Rumpfniveau-Emissionen eine zuvor nicht vorhandene, um  $\sim 0.26\text{ eV}$  zu kleineren Energien verschobene Komponente zu identifizieren, deren Intensität vom zweiten zum dritten Selenisierungsschritt zunimmt. Die in der Ga 3d-Emissionslinie zuvor beobachtete metallische Komponente ist jedoch jetzt nicht mehr vorhanden. Die Se 3d-Emissionen zeigen mit zunehmender Zeit der Selenisierung keine weiteren Komponenten. Alle drei aufgezeichneten Emissionen der Si 2p-, Se 3d- und Ga 3d-Rumpfniveaus verschieben sich mit der Selenisierung für 20 min um  $\sim 0.15\text{ eV}$  wieder zu niedrigeren Energien. Dies entspricht einer erneuten Zunahme der Bandverbiegung an der Oberfläche des Silizium-Substrates.

### 5.3.3 Diskussion

Mit der Abscheidung von Selen auf die metallische  $\text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche findet eine Reaktion und eine Umordnung der Gallium- und Silizium-Atome an der Oberfläche statt. Die dreizählige Symmetrie des LEED-Bildes und die Photoelektronenspektren zeigen, dass sich bereits nach einer Selenisierung von 5 min eine vollständig mit GaSe terminierte  $\text{Si}(111):\text{GaSe}$ -Oberfläche gebildet hat. Die Si 2p-Emissionslinie besteht aus einer einzelnen Komponente und es sind innerhalb der experimentellen Auflösung keine Anzeichen für einen SCLS (“surface core level shift“), eine chemisch verschobene Oberflächen-Komponente zu erkennen.

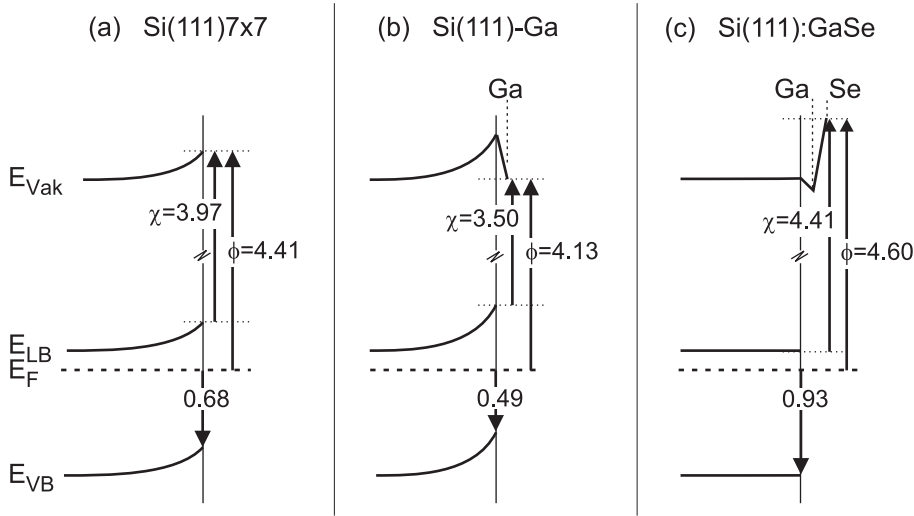
In diesem Punkt unterscheidet sich die GaSe von der Waals-Terminierung deutlich von anderen Terminierungen der Silizium (111)-Oberfläche, beispielsweise durch Wasserstoff [6] oder Arsen [7, 8], bei der ein SCLS in der Si 2p-Rumpfniveau-Emission vorhanden ist. Die in der Ga 3d-Emissionslinie beobachtete metallische Gallium-Komponente befindet sich sehr wahrscheinlich oben auf der Si(111):GaSe-Oberfläche, da weder in der Si 2p- noch in der Ga 3d-Emissionslinie Anzeichen für Si-Ga-Bildungen zu erkennen sind. Die Anwesenheit von überschüssigem metallischen Gallium bestätigt die zuvor geführte Diskussion, dass die Anzahl der Gallium-Atome in der Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche größer sein muss, als für die Bildung einer Monolage notwendig ist.

Mit zunehmender Selenisierung (zwischen 5 min und 10 min) reagiert das überschüssige vorhandene Gallium zu GaSe und dampft von der Si(111):GaSe Oberfläche ab, da bei Temperaturen oberhalb 525°C kein weiteres GaSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche stabil ist [79]. Überraschender Weise wird aber mit der weiteren Selenisierung (zwischen 10 min und 20 min) auch ein Teil der Gallium-Atome aus der Si(111):GaSe-Oberfläche herausgelöst und die Terminierung der Silizium-Oberfläche wird wieder aufgehoben. Dies geht sowohl aus dem LEED-Bild, hier wird eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ :Ga Rekonstruktion beobachtet, als auch aus den Photoelektronenspektren hervor. Diese zeigen in der Si 2p- und der Ga 3d-Emissionslinie auf Si-Ga-Bindungen zurückzuführende niederenergetischen Komponenten, die mit zunehmender Selenisierung an Intensität gewinnen. Somit führt eine längere Selenisierung zu einer Entfernung von Selen und Gallium von der Oberfläche. Ein ähnliches Phänomen ist aus der Literatur bekannt, denn auch das Aufheizen einer GaSe-Multilage auf einer Silizium (111)-Oberfläche auf Temperaturen größer als 550°C führt zu einer Reduktion des Anteils an Selen und Gallium auf der Oberfläche und zur Ausbildung einer teilweise mit Gallium bedeckten Oberfläche [80]. Dies verdeutlicht die hohe thermodynamische Stabilität der Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  – Ga-Oberflächen-Rekonstruktion. Diese hohe Stabilität ist sehr wahrscheinlich die Ursache für die sukzessive Auflösung der Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Gallium-Atome, die oberhalb der Silizium-Oberflächen-Atome (einfach) gebunden sind, besitzen offensichtlich weniger starke und thermodynamisch weniger favorisierte Bindungen, als die Gallium-Atome, die auf  $T_4$ -Plätzen der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion gebunden sind.

Bei niedrigeren Substrattemperaturen findet wahrscheinlich keine Entfernung von Gallium von der Oberfläche statt. Dort ist es nicht möglich, die Si(111)–Ga-Oberfläche durch die Selenisierung vollständig in eine von der Waals terminierte Si(111):GaSe-Oberfläche umzuwandeln. Diese Umwandlung erfordert zum einen die Auflösung der Si-Ga-Oberflächenphase, in der jedes Gallium-Atom zu drei Silizium-Atomen gebunden ist (siehe Abbildung 5.2) und zum anderen die Ausbildung einer Oberfläche, in deren Struktur jedes Gallium zu einem der Silizium-Oberflächen-Atome gebunden ist (siehe Abbildung 2.7). Demzufolge sind massive Umordnungen der Silizium- und Gallium-Oberflächen-Atome notwendig, für die wiederum eine bestimmte thermische Aktivierung erforderlich ist, das in dieser Form bei niedrigen Substrattemperaturen nicht möglich ist. Ein schematisches Modell für den Mechanismus der Selenisierung der Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche wird im folgenden Kapitel (siehe Abbildung 6.7 auf Seite 83) vorgestellt.

## 5.4 Elektronische Passivierung

Die schrittweise Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche bietet den Vorteil, dass die Entwicklung und der Verlauf des Ladungstransfers an der Oberfläche mit den aufeinander folgenden Präparationsschritten beobachtet werden kann. Die Bindungsenergie der Si 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Emission nach einer Selenisierung der Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche für 10 min beträgt  $E_B = 99.78 \text{ eV}$ . Dies entspricht einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von



**Abbildung 5.7:** Oberflächen-Energie-Banddiagramm für die (a) n-Si(111) $7 \times 7$ , (b) n-Si(111) $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  – Ga und (c) n-Si(111):GaSe Oberfläche.

$E_F - E_{VB} = 0.93 \text{ eV}$ . Bei den für dieses Experiment verwendeten Phosphor (n-leitend) dotierten Silizium-Wafern mit einer Dotierungskonzentration von  $2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  sollte das Fermi-niveau im Volumen des Materials ungefähr in einem Abstand von  $E_F - E_{VB} = 0.94 \text{ eV}$  zum Valenzbandmaximum liegen. Dies zeigt, dass mit der GaSe van der Waals-Terminierung auf dieser n-dotierten Probe unter diesen Bedingungen an der Oberfläche eine ideale Flachband-Situation erreicht wird und das Silizium-Substrat elektronisch passiviert ist. Das zuvor nach der Selenisierung für 5 min vorhandene überschüssige Gallium induziert eine Bandverbiegung an der Oberfläche des Silizium-Substrates, sodass hier trotz der vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit GaSe keine Flachbandsituation erreicht wird. Ebenso wird mit der Auflösung der GaSe-Terminierung nach der Selenisierung für 20 min die elektronische Passivierung aufgrund der sich bildenden Si-Ga-Bindungen aufgehoben.

Die energetische Situation der verschiedenen während der schrittweisen Präparation vorkommenden Oberflächen  $\text{Si}(111)7 \times 7 \rightarrow \text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3} - \text{Ga}$  (40 min Gallium)  $\rightarrow \text{Si}(111)1 \times 1:\text{GaSe}$  (10 min Selen) ist in Abbildung 5.7 zusammengefasst. Dem Diagramm sind die jeweiligen Austrittsarbeiten  $\phi$  der unterschiedlich präparierten Oberflächen, wie sie aus dem Abfall der Sekundärelektronenkante von mit He I-Strahlung angeregten Ultraviolett-Photoelektronen-Spektren bestimmt worden sind [68] und die sich daraus ergebenden Elektronenaffinitäten  $\chi$  hinzugefügt. Mit der Abscheidung von Gallium auf die  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche nimmt die Elektronenaffinität  $\chi$  ab (siehe Abbildung 5.7 (b)). Das bedeutet, dass hier ein Oberflächendipol vorliegt, dessen positives Ende in Richtung des Vakuums zeigt. In Übereinstimmung mit der größeren Elektronegativität des Siliziums findet ein Ladungstransfer vom Gallium zum Silizium statt. Die Selenisierung der  $\text{Si}(111)-\text{Ga}$ -Oberfläche führt zu einem starken Anstieg der Elektronenaffinität (siehe Abbildung 5.7 (c)). Die nun auftretende Umkehrung des Oberflächendipols kann dadurch erklärt werden, dass ein Ladungstransfer vom Gallium zum Selen stattfindet, da das Selen eine deutlich höhere Elektronegativität besitzt als das Gallium. In Bezug zur  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche ergibt sich für die  $\text{Si}(111):\text{GaSe}$ -Oberfläche somit ein Oberflächen-Dipol von  $\delta = 0.44 \text{ eV}$ . Da die Polarität der Ga-Se-Bindungen zu einem starken Ladungstransfer vom Gallium zum Selen führt, verringert sich die positive Ladung an den Gallium-Atomen und somit die Energie des Gallium-Grenzflächen-Orbitals [179]. Dies erklärt, dass durch die Selenisierung

der Si(111)–Ga-Oberfläche die Polarität der Si-Ga-Bindung nahezu vollständig eliminiert wird. Diese Eigenschaft der Si-Ga-Bindungen ist für das beobachtete Phänomen verantwortlich, dass die Si(111):GaSe-Oberfläche kein SCLS in den Si 2p-Photoelektronenspektren zeigt.

Diese Erklärung wird von mit Winkel-aufgelöster-Photoelektronenspektroskopie des Valenzbandes durchgeführter Oberflächen-Bandstruktur-Untersuchungen bestätigt [180]. Die elektronische Struktur der Si(111):GaSe-Oberfläche kann durch eine weitgehend ungestörte Bandstruktur eines GaSe-Einkristalls beschrieben werden, bei der die Ga-Ga-Bindungen durch Si-Ga-Bindungen ersetzt werden. Die ähnlichen elektronischen Zustände der Ga-Ga- und Ga-Si-Bindungen entsprechen nahezu einem eins zu eins Austausch der beteiligten Energieniveaus [21]. Weiterhin zeigen die Untersuchungen, dass die Energieniveaus der freien Elektronenpaare der Selen-Atome gerade unterhalb des Valenzbandmaximums des Siliziums angesiedelt sind. Da GaSe im Vergleich zum Silizium eine relativ große Bandlücke von  $E_G = 2.03 \text{ eV}$  [30] besitzt, kann aufgrund der Untersuchungen zur elektronischen Struktur und in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Ergebnissen angenommen werden, dass für die Si(111):GaSe von der Waals-Terminierung keine elektronischen Zustände innerhalb der Bandlücke des Siliziums existieren.

## 5.5 Beurteilung

Obwohl mit diesem Verfahren der schrittweisen Präparation eine von der Waals-terminierte Si(111):GaSe-Oberfläche und eine sehr gute elektronische Passivierung der Silizium-Oberfläche erreicht werden kann, ist es nur sehr schwer möglich, eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit GaSe zu erlangen.

Einerseits ist eine Bedeckung von einer Monolage an Gallium-Atomen auf der Silizium (111)-Oberfläche nur schwer zu realisieren. Die Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage an Gallium-Atomen ist jedoch die Voraussetzung für die 100%-ige Ausbildung der Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Schwierigkeiten eine Bedeckung von einer Monolage Gallium zu definieren, liegen in den komplizierten Strukturen der Si(111)–Ga Oberflächen-Rekonstruktionen begründet. Die atomare Struktur der  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$ -Rekonstruktion ist weiterhin nicht aufgeklärt. Nach den Informationen, die den Photoelektronen-Spektren entnommen werden können, existieren auf dieser Oberfläche metallartige Ga-Ga-Bindungen, die sehr wahrscheinlich durch die Adsorption von Gallium auf den Inseln der Si-Ga-Oberflächenphase erklärt werden können. Aus diesem Grund enthält diese Konfiguration der Oberfläche mehr als eine Monolage an Gallium-Atomen.

Auf der anderen Seite führt der Prozessschritt der Selenisierung bei Substrattemperaturen von  $550^\circ\text{C}$  zu einem sukzessiven Entfernen von Gallium-Atomen von der Oberfläche. Dieser Prozess ist nicht auf das Erreichen einer Bedeckung beschränkt, die einer Monolage an Si(111):GaSe entspricht, sondern dauert überraschender Weise weiter an, sodass sich die Si(111):GaSe-Oberfläche teilweise zersetzt und eine  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Ga Oberflächen-Rekonstruktion ausbildet.

Diese Verfahren der schrittweisen Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche erlaubt jedoch die detaillierte Analyse der chemischen Reaktionen und der energetischen Situation an der Oberfläche während der Präparation. Die Bindungen zwischen den Silizium-Oberflächenatomen und den Gallium-Atomen der von der Waals-Terminierung sind nahezu unpolar und es findet kein Ladungstransfer zwischen dem Silizium-Substrat und der GaSe von der Waals-Terminierungsschicht statt.





## 6 Kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung

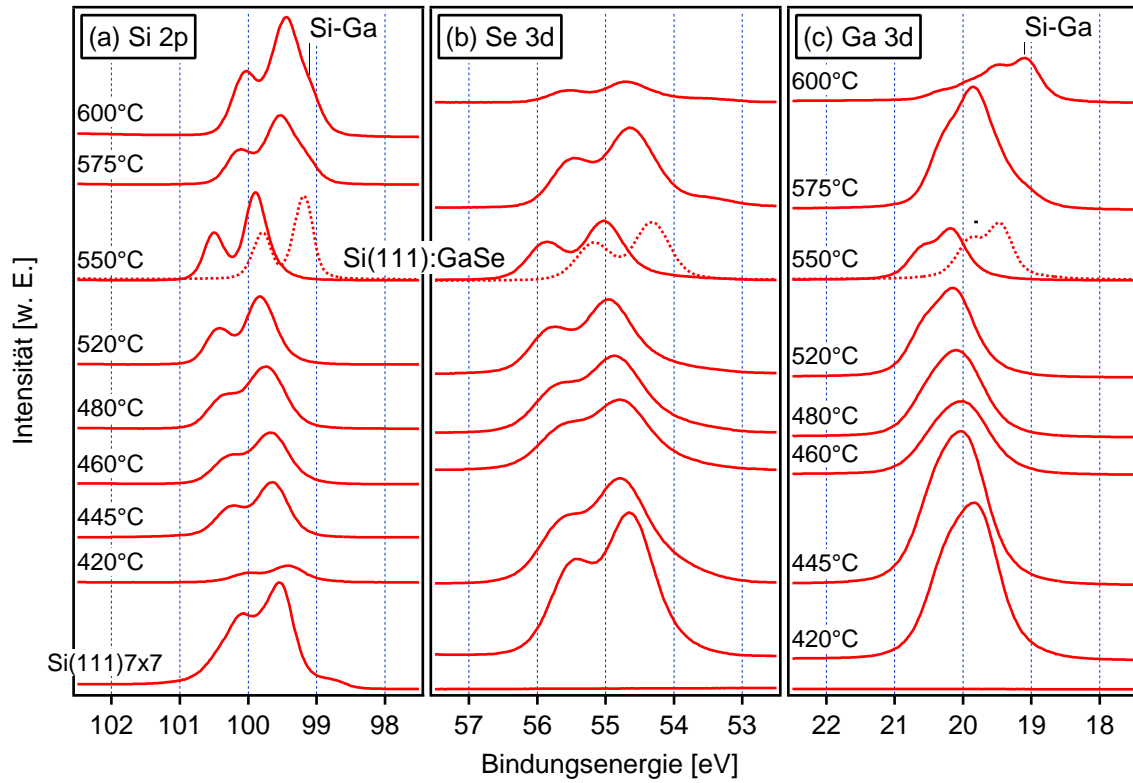
Aus den in Kapitel 5 diskutierten Ergebnissen zur schrittweisen Abscheidung von Gallium und Selen geht hervor, dass mit diesem Verfahren zur Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche nur schwer ideale Oberflächen präpariert werden können. Aus diesem Grund wird als alternatives Herstellungsverfahren die Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche über die kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung untersucht.

### 6.1 Einfluss der Substrattemperatur

#### 6.1.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Grundlegende Voraussetzung für die Präparation der Si(111):GaSe von der Waals-Oberfläche ist die Kenntnis über die zu verwendende Substrattemperatur. Daher wird die Abscheidung von nominell 15 Å GaSe (die Abscheidezeit beträgt 5 min) auf ein  $n^+$ -Si(111)  $7 \times 7$  rekonstruiertes Substrat, dessen Temperatur zwischen 420°C und 600°C variiert, untersucht. Abbildung 6.1 zeigt die aufgezeichneten Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d- und (c) Ga 3d-Rumpfniveaus. Die Anregung der Photoelektronen-Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140$  eV.

Nach der Abscheidung von GaSe auf die Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche ( $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.51$  eV) ändern sich die charakteristischen Merkmale dieser Oberfläche in eine verbreiterte Emissionslinie (siehe Abbildung 6.1 (a)). Zu Beginn ( $T = 420^\circ\text{C}$ ) verschiebt sich die Emissionslinie um 0.10 eV zu kleineren Energien und die Emission des Si 2p-Rumpfniveaus wird nahezu vollständig unterdrückt. Offensichtlich wird unter diesen Bedingungen GaSe in mehreren Lagen auf dem Substrat abgeschieden. Da keine zusätzlichen chemisch verschobenen Komponenten zu identifizieren sind, kann die Verbreiterung der Emissionslinie auf Inhomogenitäten auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Mit zunehmender Substrattemperatur (bis  $T = 550^\circ\text{C}$ ) führt die Abscheidung von GaSe zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Bindungsenergie der Si 2p-Emissionslinie. Dies entspricht einer Reduzierung der Bandverbiegung an der Oberfläche des n-dotierten Silizium-Substrates und sowohl die Intensität als auch die Schärfe der Linie nimmt zu. Bei der Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  wird die schärfste Si 2p-Emissionslinie mit der größten Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.90$  eV beobachtet. Diese Linienform kann ausschließlich auf die Emission von Silizium-Atomen in identischer chemischer Umgebung (Si(111):GaSe-Oberfläche) zurückgeführt werden und die beobachtete Bindungsenergie bestätigt die elektronische Passivierung der Oberfläche in Flachbandsituation. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur (bis zu  $T = 600^\circ\text{C}$ ) hat zur Folge, dass die scharfe und gut aufgelöste Struktur der Si 2p-Emissionslinie verloren geht, die Linie sich insgesamt zu kleineren Energien schiebt und eine zusätzliche niederenergetische Komponente ( $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.10$  eV) an Intensität gewinnt. Diese Komponente ist von den Experimenten zur Abscheidung von Gallium bekannt (siehe Abbildung 5.4) und belegt, dass bei diesen Temperaturen Si-Ga-Bindungen auf der Oberfläche vorhanden sind. Dies erklärt die erneute Verschiebung der Si 2p-Emission zu kleineren Energien.



**Abbildung 6.1:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, und (c) Ga 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung einer nominellen Menge von 15 Å GaSe auf eine  $n^+$ -Si(111)7×7 rekonstruierte Oberfläche bei Substrattemperaturen zwischen  $T = 420^\circ\text{C}$  und  $T = 600^\circ\text{C}$ . Die zusätzlich dargestellten gestrichelten Linien zeigen die Spektren einer unter gleichen Bedingungen präparierten p-Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Anregung der Spektren erfolgte mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140\text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert.

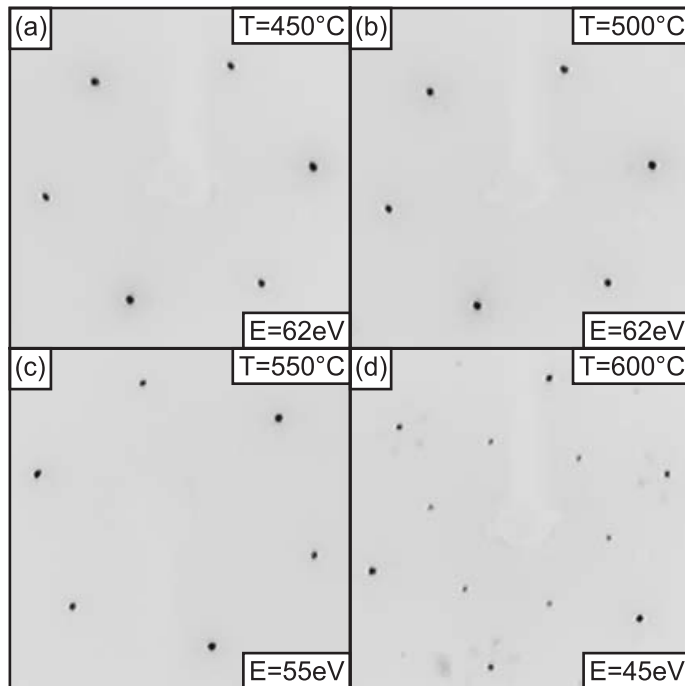
Die aufgezeichneten Se 3d- und Ga 3d-Rumpfniveau-Emissionen zeigen einen zur Si 2p-Emissionslinie parallelen Verlauf, nur dass hier die Intensitäten mit zunehmender Substrattemperatur abnehmen (siehe Abbildung 6.1 (b)+(c)). Der Anteil der Multilagenabsorption von GaSe nimmt kontinuierlich ab, bis nur noch die Si(111):GaSe-Oberfläche übrig bleibt. Beginnend bei Bindungsenergien von  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.63\text{ eV}$  bzw.  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.76\text{ eV}$  ( $T = 420^\circ\text{C}$ ) verschieben sich die Emissionen mit Erhöhung der Substrattemperatur kontinuierlich zu höheren Energien und gewinnen an Schärfe. In Übereinstimmung mit der Si 2p-Emission werden bei der Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  die schärfsten Emissionslinien mit den größten Bindungsenergien von  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 55.03\text{ eV}$  bzw.  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 20.17\text{ eV}$  beobachtet, die darauf schließen lassen, dass alle Atome in identischer chemischer Umgebung (Si(111):GaSe-Oberfläche) vorliegen. Auch hier hat die weitere Erhöhung der Substrattemperatur zur Folge, dass sich die Se 3d- und Ga 3d-Emissionslinien zu niedrigeren Energien verschieben. In der Ga 3d-Emission entsteht eine niederenergetische Komponente, die zuletzt die Emissionslinie dominiert und eine Bindungsenergie von  $E_B = 19.06\text{ eV}$  besitzt. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich bei Temperaturen oberhalb  $550^\circ\text{C}$  Si-Ga-Bindungen auf der Oberfläche bilden und wird von dem beobachteten rapiden Verlust an Intensität der Se 3d-Emission zusätzlich unterstützt.

Die Abscheidung von GaSe auf ein p-dotiertes Silizium-Substrat führt zu äquivalenten Ergebnissen. Die entsprechenden Photoelektronenspektren werden hier jedoch nicht gezeigt. Der

einzigste Unterschied besteht darin, dass sich die Emissionen der Si 2p-, Se 3d- und Ga 3d-Rumpfniveaus in Folge einer Reduzierung der Bandverbiegung an der Oberfläche des Silizium-Substrates entsprechend der p-Dotierung mit Erhöhung der Substrattemperatur zu niedrigeren Energien verschieben. Auch hier ist die elektronische Passivierung der Oberfläche offensichtlich, die eine Reduktion der Bandverbiegung in Richtung Flachbandsituation bewirkt (siehe Kapitel 6.2). Exemplarisch für das p-dotierte Substrat sind in Abbildung 6.1 die Emissionen des Si 2p-, Se 3d- und Ga 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung bei einer Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  dargestellt (gestrichelte Linie). Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus betragen  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.14\text{ eV}$ ,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.32\text{ eV}$  und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.48\text{ eV}$ .

### 6.1.2 LEED-Untersuchungen

Abbildung 6.2 zeigt für ausgewählte Temperaturen die zu den zuvor beschriebenen Spektren gehörigen LEED-Bilder. Mit der Abscheidung von GaSe auf die  $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche (hier nicht dargestellt) wird für alle Substrattemperaturen bis  $T = 550^\circ\text{C}$  eine dreizählige Symmetrie der Oberfläche beobachtet (siehe Abbildung 6.2 (a)-(c)). Die Reflexe sind sehr scharf und eine temperaturabhängige Veränderung ist nicht zu erkennen, sodass alle dargestellten Bilder auf die Bildung der Si(111):GaSe-Oberfläche zurückgeführt werden können. Erst bei einer Substrattemperatur von  $T = 600^\circ\text{C}$  tritt eine Veränderung des LEED-Bildes auf und es werden zusätzliche Reflexe abgebildet, die einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion der Oberfläche entsprechen (siehe Abbildung 6.2 (d)). Diese Rekonstruktion ist für die Adsorption von Gallium auf der Silizium (111)-Oberfläche bekannt [137] und bekräftigt die zuvor getätigte Aussage, dass sich für sehr hohe Temperaturen eine mit Gallium terminierte Oberfläche bildet.



**Abbildung 6.2:** LEED Bilder, aufgenommen nach der Abscheidung einer nominalen Menge von  $15\text{ \AA}$  GaSe auf eine Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche bei verschiedenen Substrattemperaturen: (a)  $T = 450^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 500^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 550^\circ\text{C}$ , (d)  $T = 600^\circ\text{C}$ .

### 6.1.3 Diskussion

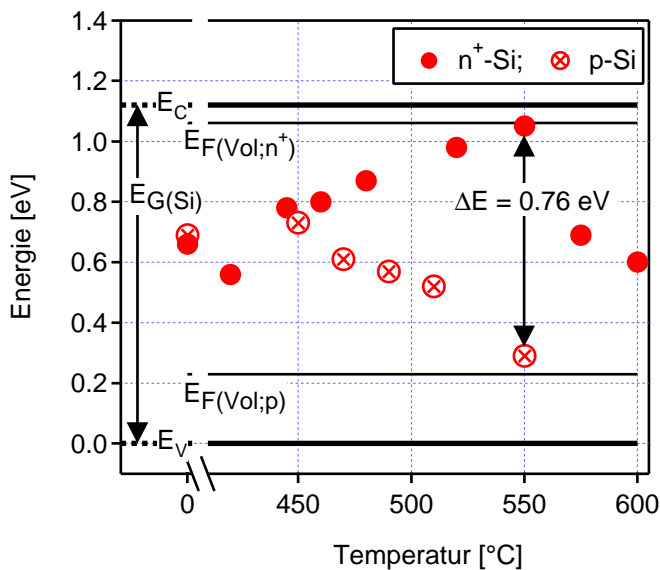
Die für Substrattemperaturen von  $T < 550^\circ\text{C}$  beobachtete Verbreiterung der Photoelektronenspektren zeigt, dass die Silizium-Oberfläche nicht homogen mit GaSe bedeckt ist. Die Position

des Fermi-niveaus an der Oberfläche variiert über die Probe und führt zu einer Verbreiterung der aufgezeichneten Emissionslinien des Si 2p-, Ga 3d- und Se 3d-Rumpfniveaus. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen von Meng *et al.* [78] überein, die für Substrattemperaturen zwischen  $425^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$  polykristallines GaSe-Wachstum feststellen, wohingegen für Temperaturen von  $T > 525^\circ\text{C}$  kein weiteres GaSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche haften bleibt. Der Haftkoeffizient für GaSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche wird demnach mit zunehmender Substrattemperatur immer kleiner. Dies erklärt die beobachtete Zunahme an Schärfe der Photoemissionslinien. Erst bei der Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  können die Emissionen aller Rumpfniveaus ausschließlich auf Atome in identischer chemischer Umgebung zurückgeführt werden, sodass hier kein überschüssiges GaSe mehr auf der Si(111):GaSe-Oberfläche haften bleibt.

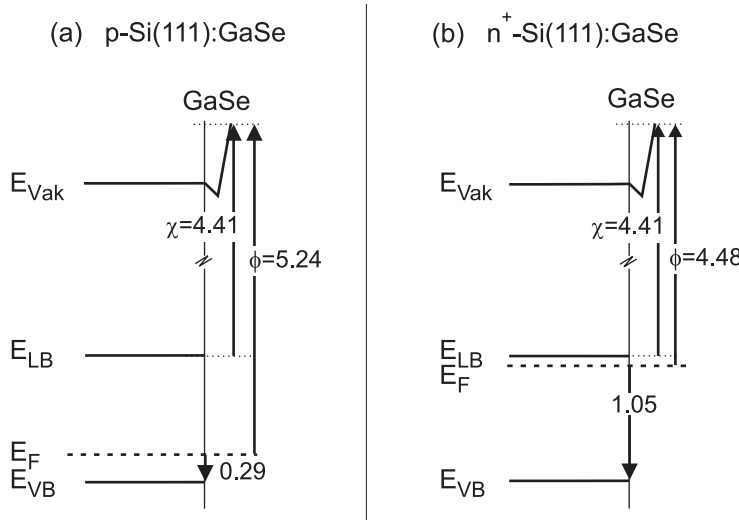
Bei Substrattemperaturen von  $T > 550^\circ\text{C}$  ist die Si(111):GaSe-Oberfläche nicht weiter stabil und beginnt sich zu zersetzen. Die Photoelektronenspektren zeigen, dass Selen zunehmend von der Oberfläche desorbiert und bei einer Temperatur von  $T = 600^\circ\text{C}$  eine weitestgehend mit Gallium bedeckte Silizium-Oberfläche vorliegt. Sowohl Form als auch Energie der Si 2p- und Ga 3d-Emissionen stimmen sehr gut mit den nach der Abscheidung von Gallium beobachteten Spektren (siehe Abbildung 5.4) der Si(111)–Ga-Oberfläche überein. Diese Aussage wird durch das für diese Substrattemperatur aufgezeichnete LEED-Bild unterstützt. Die beobachtete  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche ist aus der Literatur für die Bedeckung von  $1/3$  einer Monolage an Gallium bekannt [137]. Zusätzlich sind die Reflexe der ebenfalls bekannten  $6.3 \times 6.3$  Überstruktur schwach zu erkennen.

## 6.2 Elektronische Passivierung

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die elektronischen Eigenschaften der  $n^+$ -dotierten Silizium (111)-Oberfläche nach der Abscheidung von GaSe ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Bindungsenergie der Si 2p-Emissionslinie (siehe Abbildung 6.1), in Form des Abstandes des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum des Silizium-Substrates, aufgetragen gegenüber der Substrattemperatur. Für die Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche beträgt die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche  $E_F - E_{VB} = 0.66\text{ eV}$ . Die Abscheidung von GaSe



**Abbildung 6.3:** Verlauf der Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche relativ zum Valenzbandmaximum des Silizium-Substrates gegenüber der Substrattemperatur mit der Abscheidung von nominell  $15\text{ \AA}$  GaSe auf eine  $n^+$ -Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche bei Substrattemperaturen zwischen  $T = 420^\circ\text{C}$  und  $T = 600^\circ\text{C}$ . Zusätzlich sind die Positionen des Fermi-niveaus an der Oberfläche eines p-dotierten Substrates dargestellt. Die horizontalen Linien  $E_{F(\text{Vol};n^+)}$  und  $E_{F(\text{Vol};p)}$  veranschaulichen die Position des Fermi-niveaus im Volumen des entsprechenden Silizium-Substrates.



**Abbildung 6.4:** Oberflächen-Energie-Banddiagramm der van der Waals terminierten Si(111):GaSe-Oberfläche: (a) p-Si(111):GaSe und (b) n<sup>+</sup>-Si(111):GaSe.

bei einer Substrattemperatur von  $T = 420^\circ\text{C}$  resultiert in einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.56\text{ eV}$ . Für diese Substrattemperatur ist die Si 2p-Emission nahezu vollständig abgeschwächt und unter Berücksichtigung einer mittleren freien Weglänge der Photoelektronen von  $\lambda \sim 5\text{ \AA}$  kann angenommen werden, dass die GaSe Schicht  $\sim 15\text{ \AA}$  dick ist. Nach Rudolph [68] führt die Abscheidung von GaSe auf eine n-dotierte Silizium (111)-Oberfläche zu einer Bandverbiegung im Substrat, die mit einer nominellen Schichtdicke von  $50\text{ \AA}$  ihren maximalen Wert erreicht und einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.50\text{ eV}$  entspricht<sup>1</sup>. Mit einer Bedeckung von  $\sim 15\text{ \AA}$  ist die Bandverbiegung im Substrat also noch nicht vollständig ausgebildet, sodass die beobachtete Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche in guter Übereinstimmung mit dem von Rudolph [68] bestimmten Wert steht.

Mit einer sukzessiven Erhöhung der Substrattemperatur verringert sich die GaSe Schichtdicke, die Bandverbiegung im Silizium-Substrat nimmt ab und der Abstand des Fermi-niveaus an der Oberfläche zum Valenzbandmaximum nimmt kontinuierlich zu. Bei der Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  beträgt die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche  $E_F - E_{VB} = 1.05\text{ eV}$ . In dem für dieses Experiment verwendeten n<sup>+</sup>-dotierten Silizium mit einer Dotierungskonzentration von  $3.1 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  sollte das Fermi-niveau im Volumen ungefähr in einem Abstand von  $E_F - E_{VB} = 1.06\text{ eV}$  zum Valenzbandmaximum liegen. Dies zeigt, dass mit der GaSe van der Waals-Terminierung auf dieser n<sup>+</sup>-dotierten Probe unter diesen Bedingungen eine ideale Flachband-Situation an der Oberfläche erreicht wird. Zusätzlich sind in Abbildung 6.3 die Positionen des Fermi-niveaus an der Oberfläche nach der Abscheidung von GaSe auf ein p-dotiertes Substrat eingezeichnet. Entsprechend der p-Dotierung nimmt der Abstand des Fermi-niveaus an der Oberfläche zum Valenzbandmaximum hier kontinuierlich ab. Die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche für die Si(111):GaSe-Oberfläche ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) beträgt für das p-dotierte Substrat  $E_F - E_{VB} = 0.29\text{ eV}$ . Mit einer Dotierungskonzentration von  $1.3 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  sollte das Fermi-niveau im Volumen der p-dotierten Probe ungefähr  $0.23\text{ eV}$  oberhalb des Valenzbandmaximums liegen. Dies zeigt, dass mit der GaSe van der Waals-Terminierung auch für diese p-dotierte Probe nahezu eine ideale Flachband-Situation an der Oberfläche erreicht werden kann.

<sup>1</sup>Diesem Ergebnis liegt die von Himpsel *et al.* [159] bestimmte Energiedifferenz von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) - E_{VB} = 98.74\text{ eV}$  zugrunde. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit verwendeten Energiedifferenz von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) - E_{VB} = 98.85\text{ eV}$  reduziert sich der von Rudolph bestimmte Wert um  $\sim 0.10\text{ eV}$ .

Die energetische Situation der van der Waals terminierten Si(111):GaSe-Oberfläche nach der kongruenten Abscheidung von GaSe aus der Verbindung auf eine p- und n<sup>+</sup>-dotierte Silizium (111)-Oberfläche ist in Abbildung 6.4 zusammengefasst. Die angegebenen Austrittsarbeiten ergeben sich aus der energetischen Bilanz ( $I_P = E_G + \chi$ ) mit der für die Si(111):GaSe-Oberfläche bestimmten Elektronenaffinität von  $\chi = 4.41 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 5.7). In den dargestellten Oberflächen-Energie-Diagrammen ist der Verlauf des Ladungstransfers an der Oberfläche vom Substrat über das Gallium zum Selen, wie er bei der schrittweise Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche bestimmt wurde, skizziert.

Abschließend lässt sich sagen, dass über die kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung sowohl auf n<sup>+</sup>- als auch p-dotierten Silizium Substraten, sehr gute elektronisch passivierte Si(111):GaSe-Oberflächen mit idealer Flachbandsituation präpariert werden können. Aus den Experimenten geht jedoch eindeutig hervor, dass die Substrattemperatur den entscheidenden Parameter für die Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche darstellt. Die Temperatur um  $T = 550^\circ\text{C}$  stellt sich als ideal für die Präparation perfekt passivierter Si(111):GaSe-Oberflächen heraus und bestätigt das von Meng *et al.* [78] beschriebene Verhalten des Wachstums von GaSe auf der Silizium (111)-Oberfläche. Allerdings bleibt anzumerken, dass eine ideale Passivierung der Oberfläche nur dann gewährleistet ist, wenn der relativ schmale Temperaturbereich von  $T = 525 - 550^\circ\text{C}$  eingehalten wird <sup>2</sup>.

## 6.3 Einfluss der Schichtdicke

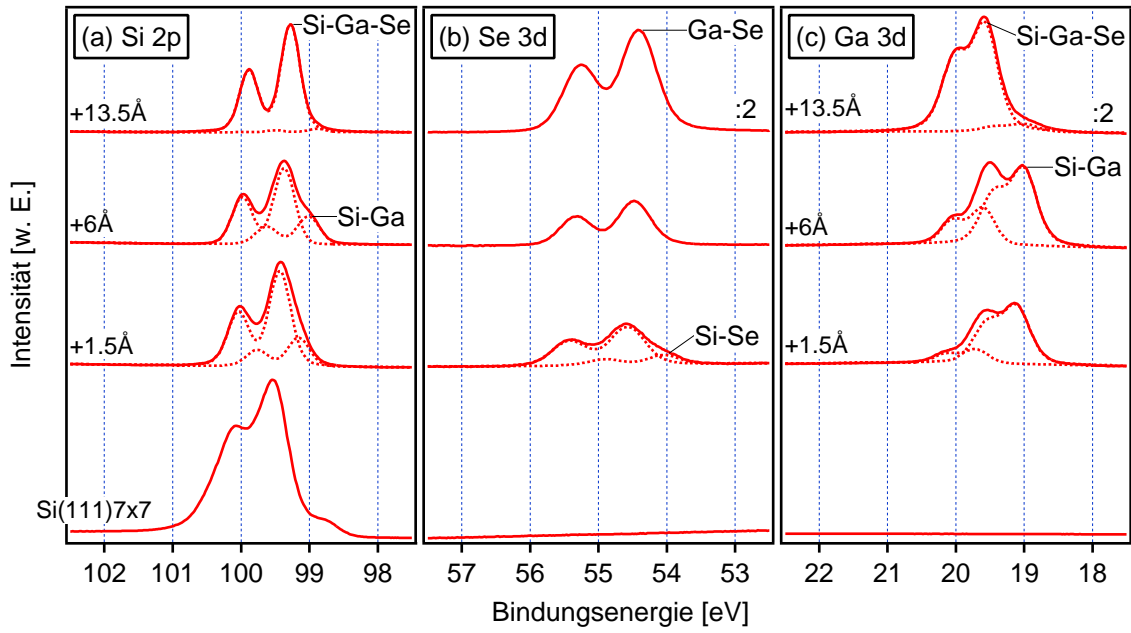
### 6.3.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Zur Untersuchung des Wachstums der van der Waals-Terminierung wird GaSe kongruent aus der Verbindung, hier mit einer geringeren Rate von  $1.5 \text{ \AA}/\text{min}$ , auf ein p-dotiertes  $7 \times 7$  rekonstruiertes Silizium-Substrat bei einer Substrattemperatur von  $T = 540^\circ\text{C}$  abgeschieden. Die mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche aufgezeichneten Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Ga 3d- und (c) Se 3d-Rumpfniveaus sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Anregung der Photoelektronen-Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140 \text{ eV}$ .

Mit einer nominellen Bedeckung von  $1.5 \text{ \AA}$  an GaSe verschwinden die für die  $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche charakteristischen Merkmale. Die Si 2p-Emissionslinie nimmt eine Form an, die auf die Emission von zwei verschiedenen Komponenten zurückzuführen ist, wobei die zweite Komponente als Schulter auf der Seite kleinerer Bindungsenergien in der Si 2p-Emissionslinie sichtbar wird (siehe Abbildung 6.5 (a)). Mit der Erhöhung der nominell abgeschiedenen Menge an GaSe ( $6 \text{ \AA}$ ) nimmt die Intensität der niederenergetischen Komponente in der Si 2p-Emission zunächst zu. Eine weitere Erhöhung der nominellen Bedeckung ( $13.5 \text{ \AA}$ ) führt jedoch dazu, dass die Intensität dieser niederenergetischen Emission nahezu vollständig abnimmt und diese nur noch schwer zu erkennen ist. Die Si 2p-Emissionslinie kann jetzt fast ausschließlich auf die Emission einer Komponente in identischer chemischer Umgebung zurückgeführt werden, wie sie für die Si(111):GaSe-Oberfläche charakteristisch ist. Insgesamt führt die Erhöhung der nominell abgeschiedenen Menge von GaSe auf die  $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche zu einer kontinuierlichen Verschiebung der Si 2p-Emissionslinie zu kleineren Bindungsenergien. Beginnend bei einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.50 \text{ eV}$  für die Volumen-Komponente der  $7 \times 7$  rekonstruierten Oberfläche verschiebt sich die Si 2p-Emission mit einer nominellen Bedeckung von  $13.5 \text{ \AA}$  zu einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.28 \text{ eV}$  für die Si(111):GaSe-Oberfläche.

---

<sup>2</sup>Diese Tatsache ist der ausschlaggebende Grund für die Anschaffung eines Pyrometers zur Kontrolle der Substrattemperatur (siehe Kapitel 4.2.1).



**Abbildung 6.5:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d- und (c) Ga 3d-Rumpfniveaus nach der kongruenten Abscheidung von GaSe aus der Verbindung auf eine p-Si(111)7 × 7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 540^\circ\text{C}$ . Die Abscheidung erfolgt mit einer Rate von  $1.5 \text{ Å/min}$ . Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 140 \text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

Auch die Linie des Ga 3d-Rumpfniveaus ist zu Beginn der Abscheidung ( $1.5 \text{ Å}$ ) von GaSe auf die Emission von zwei Komponenten zurückzuführen, wobei die niederenergetische Komponente in der Intensität dominiert (siehe Abbildung 6.5 (c)). Wird die nominell abgeschiedene Menge an GaSe erhöht ( $6 \text{ Å}$ ) nimmt die Intensität der niederenergetischen Komponenten zu, aber auch die Intensität der zweiten Komponente steigt an. Mit der Abscheidung von nominell  $13.5 \text{ Å}$  GaSe nimmt auch hier die Intensität der niederenergetischen Emission nahezu vollständig ab, wohingegen die verbleibende Komponente, mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.57 \text{ eV}$ , stark an Intensität gewinnt und der Si(111):GaSe-Oberfläche zuzuordnen ist.

Die Se 3d-Emission ist für alle Bedeckungen von einer Komponente bestimmt, die auf Selen-Atome innerhalb der Si(111):GaSe-Oberfläche schließen lässt und lediglich für eine nominelle Bedeckung von  $1.5 \text{ Å}$  an GaSe ist eine zusätzliche niederenergetische Komponente zu erkennen. Die Bindungsenergie der Se 3d-Emission ( $13.5 \text{ Å}$  an GaSe) beträgt  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.41 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 6.5 (b)).

Die für eine nominelle Bedeckung von  $1.5 \text{ Å}$  und  $6 \text{ Å}$  aufgezeichneten Spektren des Si 2p-Rumpfniveaus sind den Spektren, wie sie für die Abscheidung von Gallium auf die Silizium (111)-Oberfläche beobachtet werden, sehr ähnlich (siehe Abbildung 5.4). Die Abscheidung von GaSe auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 540^\circ\text{C}$  führt offenbar zu der Ausbildung von Si-Ga-Bindungen an der Oberfläche, deren Anzahl mit zunehmender Abscheidung zunächst zunimmt. Diese Aussage wird durch die aufgezeichneten Ga 3d-Emissionslinien bestätigt, die eine niederenergetische Komponenten besitzen, deren Bindungsenergie für Si-Ga-Bindungen charakteristisch ist und deren Intensität zu Beginn der Abscheidung ebenfalls zunimmt.

Die zweite in der Ga 3d-Emissionslinie vorhandene Komponente mit geringer Intensität ist auf die Emission von Gallium-Atomen innerhalb der Si(111):GaSe-Oberfläche zurückzuführen. Somit ist mit der Abscheidung von GaSe ein geringer Teil der Oberfläche auch Si(111):GaSe terminiert. Dieser Anteil nimmt bis zu einer nominellen Abscheidung von 6 Å nur gering zu. Dies stimmt auch mit der geringen Zunahme der Intensität der in der Se 3d-Emission dieser Phase zugeordneten Komponente überein.

Die in der Se 3d-Emission zu Beginn beobachtete zusätzliche Komponente ist sehr wahrscheinlich auf teilweise an der Silizium-Oberfläche adsorbiertes Selen zurückzuführen. Dessen Anzahl ist jedoch so gering, dass in der Si 2p-Emission keine zusätzlich Komponente identifiziert werden kann. Auch die zu Beginn schon vorhandenen Si(111):GaSe terminierten Bereiche auf der Oberfläche sind in der Si 2p-Emission nicht als zusätzlich Komponente zu erkennen, da hier die Si-Ga-Se-Bindungen nahezu keine Polarität besitzen und somit von den Si-Si-Bindungen im Volumen nicht unterschieden werden können.

Erst mit einer nominellen Bedeckungen von 13.5 Å an GaSe wird eine Si 2p-Emissionslinie beobachtet, die nahezu ausschließlich auf die Emission von Silizium-Atomen in identischer chemischer Umgebung, der Si(111):GaSe-Oberfläche, zurückzuführen ist. Auch hier ist noch ein geringer Anteil an Si-Ga-Bindungen zu erkennen. Dies geht ebenfalls aus der Ga 3d-Emission für diese Bedeckung hervor. Die Bindungsenergie der Si 2p-Emission beträgt hier  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.28 \text{ eV}$ . Dies entspricht für das verwendete p-dotierte Substrat einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.43 \text{ eV}$ . Somit liegt an der Oberfläche eine Bandverbiegung von  $\sim 0.15 \text{ eV}$  vor und es wird keine ideale Passivierung erreicht. Dies ist auf die auf der Oberfläche verbliebenen Si-Ga-Bindungen zurückzuführen. Die nominell abgeschiedene Menge an GaSe hat also nicht ausgereicht, um die Si(111):GaSe-Oberfläche vollständig auszubilden.

### 6.3.2 STM- und LEED-Untersuchungen

Zur vollständigen Aufklärung der Wachstumsprozesses der Si(111):GaSe-Oberfläche werden weitere Experimente mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Rastertunnelmikroskopie (STM) durchgeführt, wobei der für dieses Experiment verwendete n-dotierte Silizium-Wafer einen extrem niedrigen Mismatch von  $\sim 0.1^\circ$  besitzt.

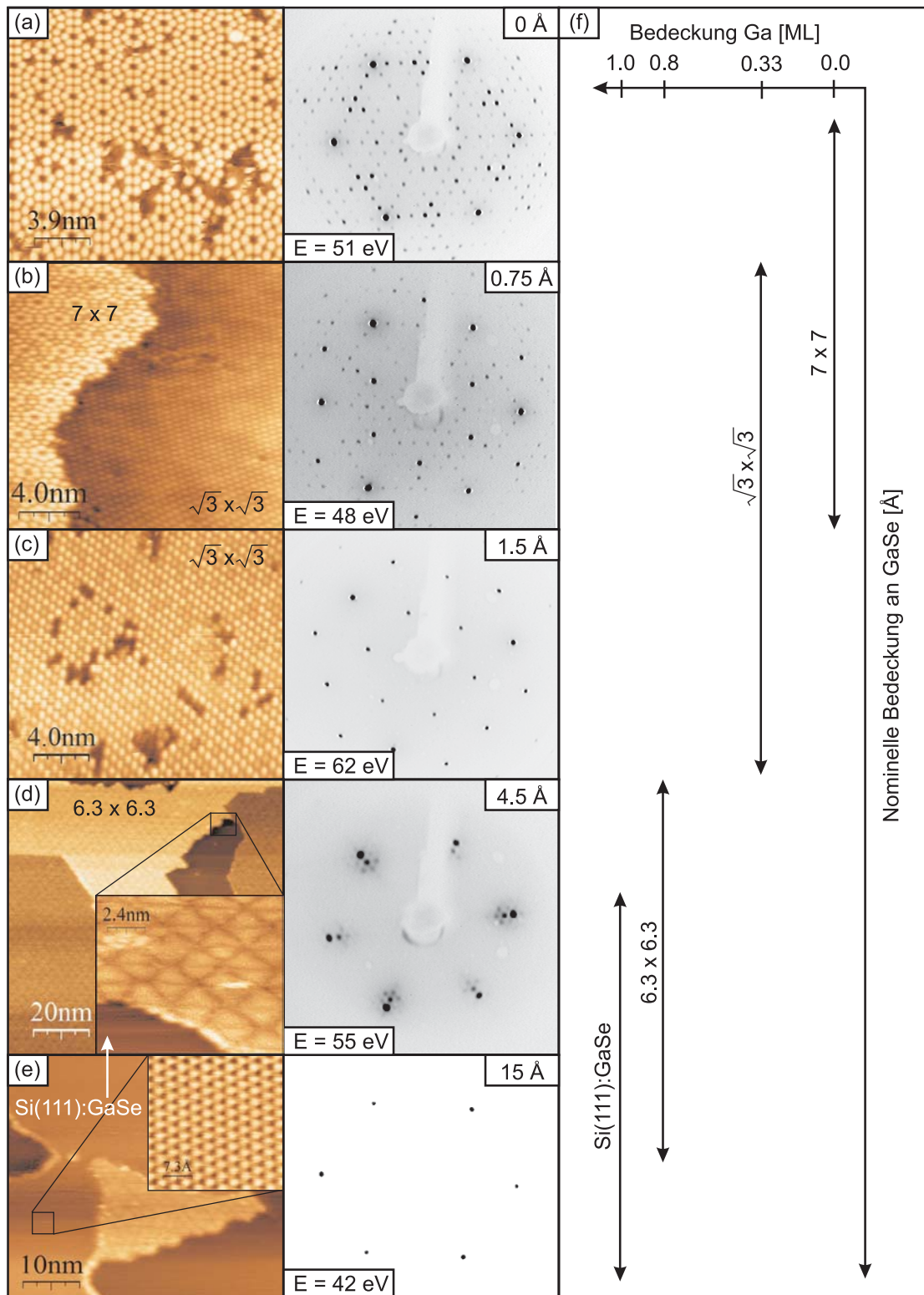
Abbildung 6.6 zeigt die nach der kongruenten Abscheidung von GaSe auf eine Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche aufgezeichneten STM-Bilder (links) und LEED-Bilder (rechts). Bei einer Spannung zwischen STM-Spitze und Probe von  $\sim +2 \text{ V}$  beträgt der Tunnelstrom  $\sim 0.55 \text{ nA}$ . Die kinetische Energie der verwendeten Elektronen ist in dem jeweiligen LEED-Bild angegeben. Die Substrattemperatur beträgt für dieses Experiment  $T = 550^\circ\text{C}$ , ist also um  $10^\circ\text{C}$  höher als bei dem zuvor dargestellten Experiment der Photoelektronenspektroskopie.<sup>3</sup> Die Abscheidung erfolgt ebenfalls mit einer Rate von  $1.5 \text{ Å/min}$ .

Mit der kongruenten Abscheidung von GaSe auf die  $7 \times 7$  rekonstruierte Silizium (111)-Oberfläche (siehe Abbildung 6.6 (a)) ändert sich die Struktur der Oberfläche und nach der Abscheidung von nominell  $0.75 \text{ Å}$  an GaSe liegen auf der Oberfläche  $7 \times 7$  und  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  rekonstruierte Bereiche nebeneinander vor (siehe Abbildung 6.6 (b)). Nach einer Erhöhung der nominellen Bedeckung an GaSe auf  $1.5 \text{ Å}$  verschwinden die  $7 \times 7$  rekonstruierten Bereiche und die Substrat-Oberfläche ist fast vollständig  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  rekonstruiert (siehe Abbildung 6.6 (c)). Der Übergang von der  $7 \times 7$  zu der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche ist sehr

---

<sup>3</sup>Grund hierfür ist, dass ab diesem Experiment ein Pyrometer für die Kontrolle der Substrattemperatur zur Verfügung stand, sodass hier die ideale Präparationstemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  gewählt wurde. Ein direkter Vergleich der Bedeckung der beiden Experimente (XPS und STM/LEED) ist aufgrund der leicht unterschiedlichen Substrattemperaturen daher nicht möglich.





**Abbildung 6.6:** STM- und LEED-Bilder nach Abscheidung von GaSe auf eine Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$ . Während des Wachstums der Si(111):GaSe-Terminierung treten verschiedene Rekonstruktionen der Silizium-Oberfläche auf: (a) 0 sec  $\rightarrow 7 \times 7$ , (b) 30 sec  $\rightarrow 7 \times 7 + \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , (c) 60 sec  $\rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , (d) 180 sec  $\rightarrow 6.3 \times 6.3$  und (e) 600 sec  $\rightarrow 1 \times 1$ .

gut in den dargestellten STM- und LEED-Bildern zu erkennen. Die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Rekonstruktion ist für Bedeckungen von  $1/3$  ML an Gallium auf der Silizium (111)-Oberfläche bekannt [137] und es kann daher angenommen werden, dass die Oberfläche nach einer nominellen Abscheidung von  $1.5 \text{ \AA}$  an GaSe nahezu vollständig mit Gallium-Atomen terminiert ist. Die in dem für diese Bedeckung aufgezeichneten STM-Bild abgebildete Morphologie der Oberfläche zeigt somit die adsorbierten Gallium-Atome auf  $T_4$ -Plätzen der Silizium (111)-Oberfläche.

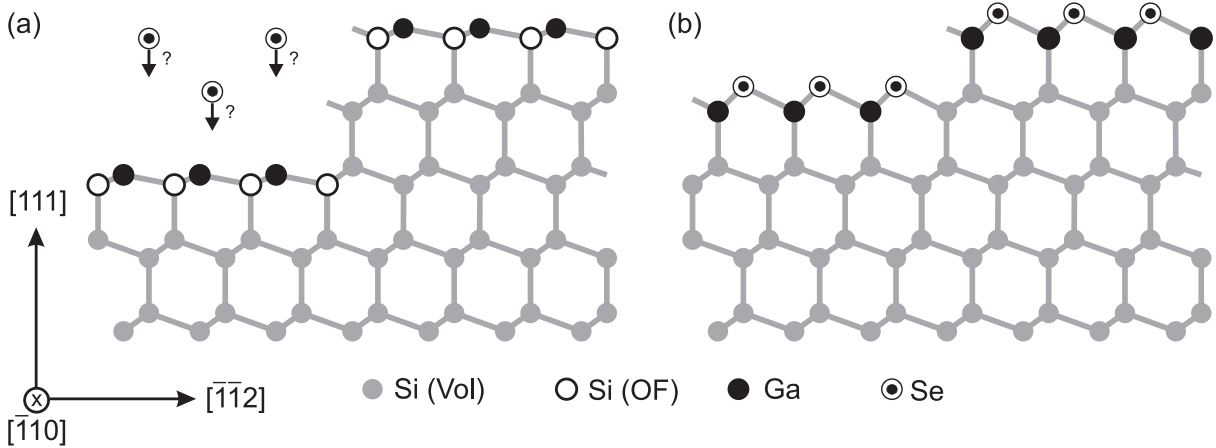
Die Erhöhung der nominell abgeschiedenen Menge an GaSe auf  $4.5 \text{ \AA}$  führt zu der Bildung einer  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion (siehe Abbildung 6.6 (d)). Diese Struktur der Oberfläche ist für die Bedeckung von  $\sim 0.8$  ML der Silizium (111)-Oberfläche mit Gallium bekannt und die in dem LEED-Bild abgebildeten Beugungsreflexe sind hierfür charakteristisch [137]. Auch das für diese Überstruktur bekannte Netzwerk aus dreieckigen Inseln [174] ist sehr gut in dem aufgezeichneten STM-Bild zu erkennen.

Die weitere Erhöhung der abgeschiedenen Menge an GaSe führt schließlich zu einer Umwandlung der Si(111)–Ga-Oberfläche und die Si(111):GaSe-Oberfläche beginnt sich zu bilden. Die ersten Schritte der Umwandlung der  $6.3 \times 6.3$  rekonstruierten Oberfläche in die Si(111):GaSe-Oberfläche sind bereits nach der Abscheidung von  $4.5 \text{ \AA}$  an GaSe in dem STM-Bild zu erkennen. Mit der kontinuierlichen Erhöhung der abgeschiedenen Menge an GaSe nimmt die Fläche der in die Si(111):GaSe-Oberfläche umgewandelten Bereiche zu und mit einer nominellen Bedeckung von  $15 \text{ \AA}$  sind nur noch kleine Bereiche nicht umgewandelter  $6.3 \times 6.3$  rekonstruierter Bereiche auf der Oberfläche vorhanden (siehe Abbildung 6.6 (e)). Die dreizählige Symmetrie der Si(111):GaSe-Oberfläche ist deutlich in dem dargestellten LEED-Bild zu erkennen und die Ausbildung einer ungestörten GaSe von der Waals-Terminierung auf der Silizium (111)-Oberfläche wird durch das dargestellte STM-Bild in atomarer Auflösung eindrucksvoll belegt.

### 6.3.3 Diskussion

Aus den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie, den STM- und den LEED-Untersuchungen zur Charakterisierung des Wachstums der Si(111):GaSe von der Waals-Terminierung geht eindeutig hervor, dass die kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung auf die Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 540 - 550^\circ\text{C}$  nicht direkt zu der Ausbildung einer Si(111):GaSe-Oberfläche führt. Überraschender Weise bildet sich zuerst eine nahezu vollständig mit Gallium bedeckte Oberfläche aus, bevor diese sich in die Si(111):GaSe von der Waals-Terminierung umwandelt. Die Konzentration der auf der Silizium (111)-Oberfläche adsorbierten Gallium-Atome nimmt mit der Erhöhung der nominell abgeschiedenen Menge von GaSe zunächst kontinuierlich zu, bis eine Konzentration an Gallium erreicht ist, die nahezu einer Monolage an Gallium entspricht. Die STM- und LEED-Bilder geben dabei keine Anlass zur der Annahme, dass zu Beginn der Abscheidung von GaSe neben der Adsorption von Gallium auch schon Si(111):GaSe terminierte Bereiche auf der Oberfläche vorliegen.

Abbildung 6.7 zeigt ein schematisches Modell für das Wachstum der GaSe-Terminierung über den Mechanismus der Selenisierung der Si(111)–Ga-Oberfläche. Das Wachstum der GaSe von der Waals-Terminierung kann nur von den Stufen der Oberfläche aus stattfinden, da auf der Si(111)–Ga-Oberfläche alle chemischen Bindungen abgesättigt sind. Für die Bildung der GaSe-Terminierung müssen sich daher sowohl die Gallium- als auch die Silizium-Atome der Si-Ga-Oberflächenphase umordnen und es ist ein enormer Materialtransport an der Oberfläche notwendig, bei dem zusätzlich eine vollständige Lage von Silizium-Volumen-Atomen bewegt werden muss. Der genaue Ablauf der Umordnung bleibt jedoch zu untersuchen und sollte in weiterführenden Arbeiten, z.B. mittels der Rastertunnelmikroskopie, aufgeklärt werden.



**Abbildung 6.7:** Schematisches Modell des Wachstums der GaSe-Terminierung über den Mechanismus der Selenisierung der Si(111)–Ga-Oberfläche. (a) Die Si-Ga-Oberflächenphase der  $6.3 \times 6.3$  Rekonstruktion (oder  $6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3}$  je nach Ausdehnung und Orientierung der Si-Ga-Oberflächenphase) auf beiden Seiten einer Stufe vor der Selenisierung. Auf der Si(111)–Ga-Oberfläche sind alle chemischen Bindungen abgesättigt, sodass die Selenisierung nur von der Stufen aus initiiert werden kann. (b) Eine zur Si(111):GaSe-Oberfläche umgesetzte Struktur. Zur Bildung dieser Oberfläche müssen sich sowohl die Gallium- als auch die Silizium-Atome der Si-Ga-Oberflächenphase umordnen.

Die für die Photoelektronenspektroskopie verwendeten Wafer besitzen einen relativ großen Miscut von  $\sim 10^\circ$  und somit eine deutlich höhere Stufendichte als der für die STM- und LEED-Untersuchungen verwendete Wafer, der nur einen Miscut von  $\sim 0.1^\circ$  besitzt. In einer groben Abschätzung kann angenommen werden, dass die Anzahl bzw. Fläche der Stufen für die Wafer mit dem großen Miscut um den Faktor 100 höher ist. Aus dem zuvor entwickelten Modell für das Wachstum der GaSe-Terminierung geht hervor, dass die Umwandlung der Si(111)–Ga-Oberfläche in die Si(111):GaSe-Oberfläche von den Stufen der Oberfläche aus beginnt. Da auch die Nukleation von GaSe an den Stufen aus kinetischen Gründen am wahrscheinlichsten ist, kann somit die Tatsache erklärt werden, dass in den Photoelektronenspektren schon zu Beginn der Abscheidung von GaSe neben dem adsorbierten Gallium ein geringer Anteil an Si(111):GaSe terminierter Oberfläche beobachtet wird. Das Intensitätsverhältnis der für eine nominelle Bedeckung von  $1.5 \text{ \AA}$  an GaSe vorhandenen Komponenten in der Ga 3d-Emission von Si-Ga-Se:Si-Ga  $\sim 21 \%$  entspricht ungefähr dem Anteil an Stufenfläche von  $\sim 20 \%$ , der für die Oberfläche mit dem Miscut von  $\sim 10^\circ$  angenommen werden kann. Zusätzlich kann der nur geringe Temperaturunterschied von  $10^\circ\text{C}$  die Nukleation von GaSe begünstigen.

Die hohen Substrattemperaturen von  $T = 540 - 550^\circ\text{C}$  bedingen eine sehr viel geringere Verweildauer adsorbierter Selen-Atome auf der Oberfläche, sodass in den STM-Bildern keine Si-Se-Bindungen an der Oberfläche beobachtet werden. Diese Beobachtung wird von Ergebnissen aus der Literatur bestätigt. Meng *et al.* [78] zeigen, dass für die Grenzfläche Si(111)/Se die Adsorption von Selen zu keiner geordneten Struktur auf der Oberfläche führt und für Temperaturen  $> 450^\circ\text{C}$  die Desorption von Selen von der Silizium (111)-Oberfläche einsetzt, die mit einer Temperatur von  $\sim 600^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist. Der dagegen mit der Photoemission für eine Bedeckung von  $1.5 \text{ \AA}$  beobachtete geringe Anteil an Si-Se-Bindungen kann sehr wahrscheinlich auf die hohe Stufendichte der verwendeten Substrate und somit auf die Adsorption von Selen an den Stufen, evtl. bedingt durch die geringe Temperaturdifferenz zwischen den beiden Experimenten zurückgeführt werden.

Auch auf der zwischenzeitlich vorhandenen  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche haften bei diesen erhöhten Temperaturen ebenfalls keine Selen-Atome. Das ist auf zwei unterschiedliche Effekte zurückzuführen: (i) Mit der Bedeckung von  $1/3$  einer Monolage an Gallium sind für diese  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche alle freien Bindungen der Silizium-Oberfläche und der adsorbierten Gallium-Atome abgesättigt und (ii) das Selen neigt zu der Ausbildung von Bindungen zu drei Gallium-Atomen, deren Abstand auf der  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  – Ga-Oberfläche jedoch zu groß dafür ist. Aus diesem Grund bedarf es einer Erhöhung der Konzentration bzw. der Dichte an Gallium-Atomen auf der Silizium-Oberfläche, bevor eine Reaktion zwischen dem Selen und dem Gallium initiiert wird. Diese Dichte ist mit der Bedeckung von einer Monolage an Gallium erreicht. Aber auch auf dieser  $\text{Si}(111)6.3 \times 6.3$  – Ga-Oberfläche ist die Haftung der Selen-Atome nicht ausreichend hoch, um eine flächendeckende Umwandlung der  $\text{Si}(111)$ –Ga-Oberfläche zu gewährleisten, sodass die Umwandlung der Oberfläche sehr wahrscheinlich von den Kanten der Stufen ausgeht.

## 6.4 Beurteilung

Mit dem Verfahren der kongruenten Abscheidung von GaSe aus der Verbindung lassen sich perfekt terminierte  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberflächen präparieren und sowohl für n- als auch p-dotierte Silizium-Substrate wird eine sehr gute elektronische Passivierung der Oberfläche mit einer nahezu idealen Flachbandsituation erreicht. Für die reproduzierbare Präparation sehr gut terminierter  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberflächen hat sich hierbei eine Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  als ideal herausgestellt.

Überraschender Weise findet auch mit der kongruenten Abscheidung von GaSe aus der Verbindung ein schrittweises Wachstum der  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberfläche statt. Mit der Abscheidung von GaSe bildet sich zunächst eine mit Gallium terminierte Silizium-Oberfläche aus, auf der die Konzentration an adsorbierten Gallium-Atomen so lange anwächst, bis nahezu eine Monolage an Gallium auf der Silizium-Oberfläche vorhanden ist. Erst nach Erreichen dieser Bedeckung wandelt sich diese  $\text{Si}(111)$ –Ga-Oberfläche nach und nach in die  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberfläche um.

Dennoch ist das Verfahren der kongruenten Abscheidung von GaSe aus der Verbindung der schrittweisen Abscheidung von Gallium und Selen, wie es in Kapitel 5 beschrieben wird, für die reproduzierbare Präparation der  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberfläche vorzuziehen. Die bei der schrittweisen Präparation auftretenden Probleme der Kontrolle einer Bedeckung von einer Monolage an Gallium und der davon, je nach der Menge an überschüssigen auf der Oberfläche vorhandenen Gallium-Atome, abhängigen Zeit für die Selenisierung lassen sich nur sehr schwer kontrollieren, sodass mit diesem Verfahren keine reproduzierbare Präparation der  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberfläche möglich ist. Im Gegensatz dazu reicht bei der kongruenten Abscheidung von GaSe aus der Verbindung die Kontrolle der minimalen Zeit für die Abscheidung von GaSe aus, da für die ideale Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  nach der vollständigen Ausbildung der  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberfläche kein überschüssiges GaSe auf der Oberfläche haften bleibt. Aus diesem Grund wird das Verfahren der kongruenten Abscheidung von GaSe für die Präparation der  $\text{Si}(111)$ :GaSe-Oberfläche als Substrat für die Herstellung von 3D/2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen eingesetzt.

## Teil III

### Präparation von 3D/2D/3D-Grenzflächen



## 7 Grenzflächen von II-VI-Verbindungshalbleitern

Die Stabilität der Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber II-VI-Verbindungshalbleitern und der Einfluss der GaSe van der Waals-Terminierung auf die Eigenschaften von Silizium/II-VI-Verbindungshalbleiter-Kontakten wird anhand der Abscheidung von ZnSe, ZnS (bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ ) und CdS (bei Raumtemperatur) untersucht <sup>1</sup>. Die Charakterisierung der elektronischen und chemischen Eigenschaften der Grenzfläche wird jeweils im Vergleich zu der Grenzflächenbildung mit der Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche diskutiert, die hier als Referenz dient. Eine Recherche zu der Grenzflächenbildung der II-VI-Verbindungshalbleiter mit Silizium-Oberflächen hat erstaunlicher Weise zu dem Ergebnis geführt, dass für diese Systeme nahezu keine qualitativ hochwertigen und verlässlichen Photoemissionsdaten in der Literatur vorhanden sind. Die eigenen Referenzexperimente zu diesen Grenzflächen sind deshalb notwendig für die Diskussion der Ergebnisse zur Abscheidung der II-VI-Verbindungshalbleiter auf die Si(111):GaSe-Oberfläche <sup>2</sup>. Die Anregung der Photoelektronen-Spektren erfolgt hier mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240\text{ eV}$ , also nicht mit der maximalen Oberflächenempfindlichkeit für die Si 2p-Emission. Grund hierfür ist, dass bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 140\text{ eV}$  das S 2p-Rumpfniveau nicht angeregt wird. Dieses besitzt eine Bindungsenergie von  $E_B(\text{S } 2p_{3/2}) \sim 162\text{ eV}$ , und der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation dieses Niveaus liegt bei einer Anregung mit  $h\nu = 240\text{ eV}$  nahe am Maximum [181].

### 7.1 Referenzen: Grenzflächen mit der Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche

#### 7.1.1 Die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /ZnSe

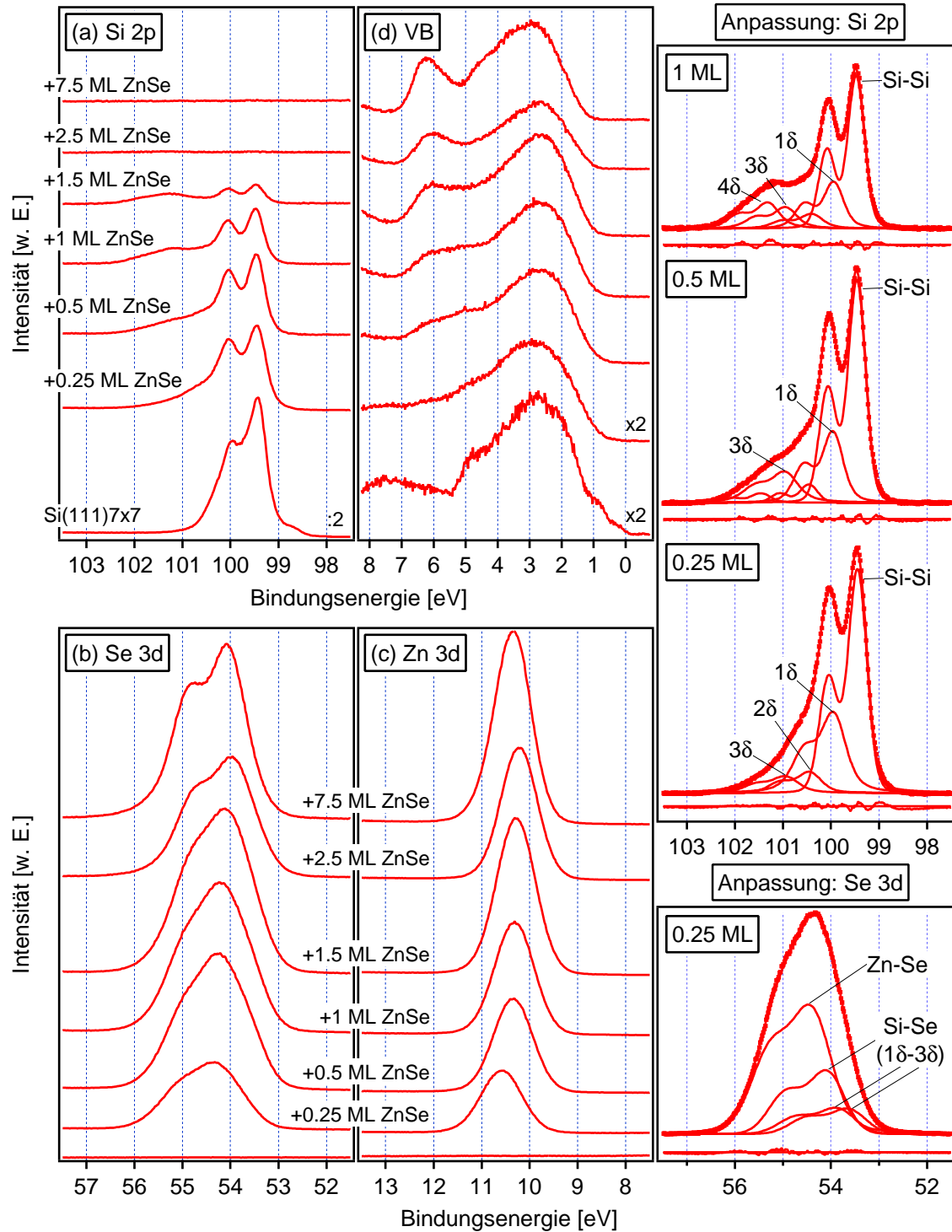
##### Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 7.1 zeigt die Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d- und (c) Zn 3d-Rumpfniveaus sowie (d) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnSe auf eine p-Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . Die Si 2p-Emission des  $7 \times 7$  rekonstruierten Substrates zeigt die für diese Oberfläche charakteristischen Merkmale der von den verschiedenen Atompositionen induzierten chemisch verschobenen Komponenten. Die Bindungsenergie der Si 2p-Volumenkomponente beträgt  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.43\text{ eV}$ . Dies entspricht einer Position des Ferminiveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.58\text{ eV}$  und verdeutlicht das für diese Oberfläche bekannte "Fermi Level Pinning". Die bis an die Fermikante heran reichenden Emissionen im Valenzband spiegeln den metallischen Charakter der  $7 \times 7$  rekonstruierten Oberfläche wieder.

Unmittelbar mit dem Beginn der Abscheidung von ZnSe ( $\sim 0.25\text{ ML}$ ) verschwinden die für die  $7 \times 7$  rekonstruierte Oberfläche charakteristischen Merkmale wie z.B. die niederenergetische Komponente in der Si 2p-Emissionslinie oder die Fermikante im Valenzband. Stattdessen sind in der Si 2p-Emissionslinie deutlich zusätzliche Komponenten zu erkennen, die in der Summe in Form einer Schulter auf der Seite höherer Energien abgebildet werden (siehe Abbildung 7.1 (a)).

<sup>1</sup>Die Abscheideparameter der II-VI-Verbindungshalbleiter sind in Tabelle 4.5 auf Seite 46 zusammengefasst.

<sup>2</sup>Die Anfertigung eines Referenzdatensatzes war nur für zwei der drei verwendeten II-VI-Verbindungshalbleiter möglich, sodass für das System Si(111)/CdS keine eigenen Messungen vorliegen.



**Abbildung 7.1:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d- und (c) Zn 3d-Rumpfniveaus sowie (d) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnSe auf eine p-Si(111)7 × 7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240\text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die Anpassungen an ausgewählte Spektren sind rechts dargestellt.



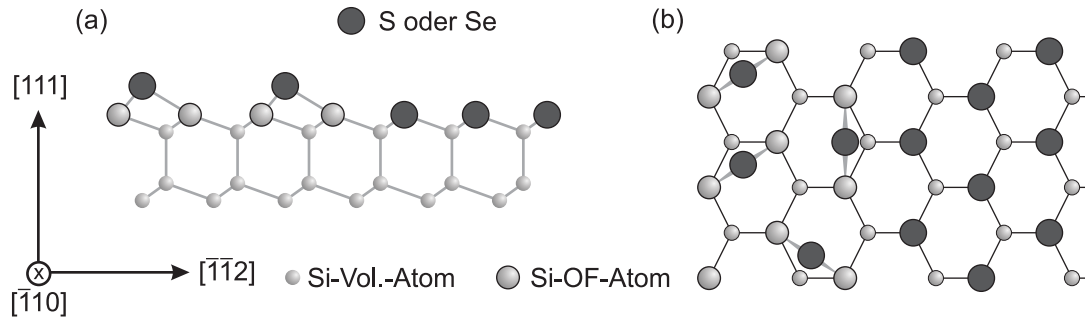
Aus der Anpassung an das Spektrum (siehe rechts in Abbildung 7.1) ergibt sich, dass neben der Emission der Silizium-Volumenatome drei hierzu jeweils um  $\sim 0.5\text{ eV}$  zu höheren Energien verschobene Komponenten vorliegen, von denen die erste Komponente ( $1\delta$ ) deutlich in der Intensität dominiert. Diese gegenüber der Emission der Silizium-Volumenatome chemisch verschobenen Komponenten werden als  $1\delta$ ,  $2\delta$  und  $3\delta$  mit  $\delta = 0.5\text{ eV}$  bezeichnet und sind auf Si-Se-Bindungen in unterschiedlicher Koordination auf der Oberfläche oder an der Grenzfläche zurückzuführen<sup>3</sup>. Mit der weiteren Abscheidung von ZnSe ( $\sim 0.5\text{ ML}$ ) nimmt die Intensität der durch die höherenergetischen Komponenten verursachte Schulter in der Si 2p-Emissionslinie zu und deren Maximum verschiebt sich leicht zu höheren Energien. Die Anpassung an diese Kurve ergibt, dass hier eine vierte ( $4\delta$ ) zusätzliche Komponente vorhanden ist. Die Komponente  $1\delta$  dominiert weiterhin in der Intensität, doch die Komponente  $3\delta$  ist intensiver geworden. Bei einer Erhöhung der Bedeckung an ZnSe ( $\sim 1\text{ ML}$ ) nimmt die Intensität der Komponente  $4\delta$  zu, wohingegen die anderen chemisch verschobenen Komponenten nahezu unverändert bleiben. Insgesamt nimmt die Intensität der Si 2p-Emission mit der Abscheidung an ZnSe kontinuierlich ab und für Bedeckungen  $> 2\text{ ML}$  ist das Signal vollständig unterdrückt. Die Bindungsenergie der Silizium-Volumenkomponente bleibt für alle Bedeckung nahezu unverändert, sodass sich mit der Abscheidung von ZnSe und der damit verbundenen Reaktion an der Oberfläche die Pinning-Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche nicht verändert.

Auch in der Se 3d-Emission sind zu Beginn der Abscheidung von ZnSe mehrere unterschiedliche Komponenten zu erkennen (siehe Abbildung 7.1 (b)). Für eine Bedeckung von  $\sim 0.25\text{ ML}$  sind diese Komponenten in einer Anpassung exemplarisch dargestellt (siehe rechts in Abbildung 7.1). Die dominierende Komponente entspricht der Emission von ZnSe, wobei die niederenergetischen Komponenten den Selen-Atomen in den unterschiedlichen  $\text{SiSe}_x$ -Umgebungen ( $1\delta$ - $3\delta$ ) zuzuordnen sind. Mit der weiteren Abscheidung nimmt der Anteil der Emission von ZnSe kontinuierlich zu und ab einer Bedeckung von  $\sim 2.5\text{ ML}$  dominiert diese die Se 3d-Emissionslinie. Die Bindungsenergie der Se 3d-Emission verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich zu kleineren Energien. Für höhere Bedeckung ist jedoch wieder eine leichte Verschiebung zurück zu höheren Energien zu erkennen. Die Zn 3d-Emission zeigt einen parallelen Verlauf in Intensität und Energie wie die entsprechende Komponente der Se 3d-Emission (siehe Abbildung 7.1 (c)). Zusätzliche chemisch verschobene Komponenten sind in dieser Linie für keine der Bedeckungen mit ZnSe vorhanden. Die Emissionen des Valenzbandes zeigen keine besonderen Details (siehe Abbildung 7.1 (d)). Mit zunehmender Bedeckung gewinnen hier die für das ZnSe typischen Emissionen bei einer Energie von  $\sim 3\text{ eV}$  und  $\sim 6.5\text{ eV}$  an Intensität und es entwickelt sich ein für ZnSe typisches Spektrum.

### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Die zuvor dargestellten Ergebnisse stimmen gut mit der von Bringans *et al.* nach der Abscheidung von ZnSe oder Selen auf die Silizium (100)-Oberfläche beobachteten Grenzflächenreaktion überein [182, 183]. Analog hierzu entstehen auch bei der Abscheidung von ZnSe auf die Silizium (111)-Oberfläche vier chemisch verschobene höherenergetische Komponenten  $1\delta$  bis  $4\delta$  mit  $\delta = 0.5\text{ eV}$ . Der relative Anteil der Komponenten  $\delta$  zueinander ist hier jedoch ein anderer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Silizium (111)-Oberfläche nur eine freie Bindung pro Silizium-Oberflächenatom vorliegt und somit die Komponente  $1\delta$  am wahrscheinlichsten ist, wo-

<sup>3</sup>Diese Zuordnung und Nomenklatur erfolgt analog zu der von Bringans *et al.* [182, 183]. Diese haben für die Abscheidung von ZnSe oder Selen auf der Silizium (100)-Oberfläche eine Grenzflächenreaktion unter der Bildung von vier chemisch verschobenen höherenergetischen Komponenten  $1\delta$  bis  $4\delta$  mit  $\delta = 0.5 \pm 0.03\text{ eV}$  beobachtet.  $\delta$  entspricht hier der Anzahl an Selen-Atomen, die an ein Silizium-Atom gebunden sind.  $4\delta$  entspricht einer Anordnung in der ein Silizium- von vier einfach gebunden Selen-Atomen tetraedrisch umgeben wird ( $\text{SiSe}_2$ ).



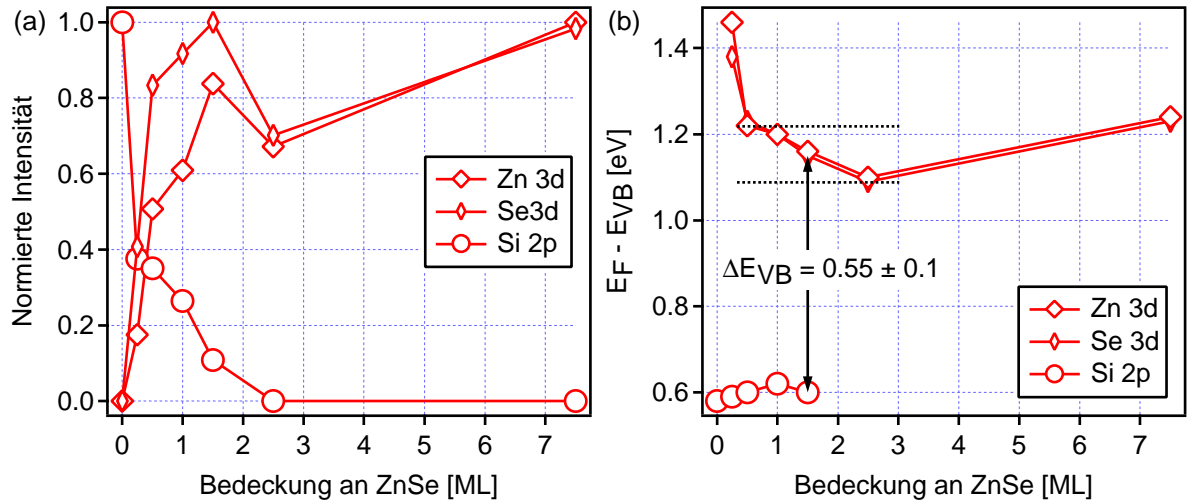
**Abbildung 7.2:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Konfigurationen von Selen-Atomen auf der Silizium (111)-Oberfläche: (a) Seitenansicht zur (111)-Fläche und (b) um 90° gedreht in Sicht parallel zur [111]-Richtung.

hingegen bei der Silizium (100)-Oberfläche zwei freie Bindungen pro Silizium-Oberflächenatom vorliegen und somit die Komponente 2 $\delta$  bevorzugt gebildet wird.

Aus den Anpassungen an die Si 2p-Emissionslinie (siehe rechts in Abbildung 7.1) geht hervor, dass für alle Bedeckungen an ZnSe die Komponente 1 $\delta$  innerhalb der chemisch verschobenen Komponenten überwiegt, wobei diese für höhere Bedeckungen an Intensität verliert. Diese Komponente ist auf die Bindung von Selen-Atomen zu jeweils zwei benachbarten Silizium-Oberflächenatomen zurückzuführen. Jedes dieser Silizium-Atome hat dann ein Selen- und drei Silizium-Atome im Volumen als Bindungspartner. Für den Beginn der mit der Abscheidung einsetzenden Grenzflächenreaktion ( $\sim 0.25$  ML) sind nahezu alle Silizium (111)-Oberflächenatome in dieser Konfiguration (1 $\delta$ ) mit Selen terminiert. Diese Anordnung der Selen-Atome in sogenannten Brücken-Positionen (‘‘bridge sites‘‘) auf der Silizium (111)-Oberfläche ist auch von Dev *et al.* nachgewiesen worden [184]. Allerdings existieren auf der (111)-Oberfläche drei äquivalente Brücken-Positionen, die jeweils entlang der  $[\bar{1}01]$ ,  $[00\bar{1}]$  und  $[\bar{1}10]$ -Richtung angeordnet sind. Eine weitreichende Ordnung der Selen-Atome auf der Oberfläche konnte deshalb nicht beobachtet werden. Mit der weiteren Abscheidung an ZnSe nimmt die Intensität der Komponente 3 $\delta$  zu ( $\sim 0.5$  ML). Die hierfür notwendige Konfiguration der Atome an der Oberfläche kann nur dann erreicht werden, wenn die Selen-Atome die Silizium-Oberflächenatome der obersten Lage ersetzen und somit jedes Silizium-Atom in der darunter befindlichen Lage an drei Selen-Atome in ‘‘on-top‘‘-Positionen an der Oberfläche gebunden ist. Für höhere Bedeckungen ( $\sim 1$  ML) nimmt auch die Intensität der zuvor neu aufgetretenen Komponente 4 $\delta$  zu. Dies weist darauf hin, dass sich mit der Abscheidung von ZnSe auch eine SiSe<sub>2</sub>-artige Phase an der Oberfläche bildet.

Ausgehend von der Struktur der Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche (siehe Abbildung 2.4 auf Seite 20) erscheint die Adsorption von Selen-Atomen an den freien Bindungen der 12 Silizium-Adatome entlang des Randes der Halb-Zellen am wahrscheinlichsten. Die Selen-Atome bilden vermutlich eine Brücke zwischen den Halb-Zellen und binden an jeweils ein Adatom am Rand einer nicht gefalteten und einer gefalteten Halb-Zelle. Der Einbau der Selen-Atome in die Silizium-Oberfläche in ‘‘on-top‘‘-Positionen erfolgt dagegen sehr wahrscheinlich in der Form, dass die sechs verbleibenden Silizium-Adatome der zweiten Lage durch Selen-Atome ersetzt werden. Das Verhältnis von Silizium-Atomen, die an der Bildung von Si-Se-Brücken beteiligt sind zu Silizium-Atomen, die durch Selen-Atome ersetzt werden beträgt demnach ungefähr 2:1. Dieses Verhältnis spiegelt sich sehr gut in dem zu Beginn der Abscheidung von ZnSe beobachteten Anteil der Komponenten 1 $\delta$  zu 3 $\delta$  wieder (siehe rechts in Abbildung 7.1).

Beginnend mit der Absorption von Selen an den freien Bindungen der Silizium (111)-Oberfläche (1 $\delta$ ) tritt mit zunehmender Bedeckung eine umfangreichere Grenzflächenreaktion ein,



**Abbildung 7.3:** (a) Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p, Zn 3d und Se 3d-Photoemissionslinien aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe in ML nach der Abscheidung von ZnSe auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . (b) Entwicklung der Bindungsenergien der Volumenkomponente der Si 2p-Emissionslinie sowie der dem ZnSe entsprechenden Komponenten der Zn 3d- und Se 3d-Emissionslinie der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ )), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe in ML.

in deren Verlauf der Beitrag der höherenergetischen Komponenten (3 $\delta$  und 4 $\delta$ ) zunimmt und Silizium-Atome aus der Oberfläche herausgelöst und durch Selen-Atome ersetzt werden. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Konfigurationen der Selen-Atome auf der Silizium (111)-Oberfläche ist in Abbildung 7.2, (a) in Seitenansicht zur (111)-Fläche und (b) um  $90^\circ$  gedreht in Sicht parallel zur [111]-Richtung, dargestellt. Die Abbildung zeigt die unterschiedlichen potentiellen Brücken-Positionen der Selen-Atome auf der Silizium (111)-Oberfläche und die auf “on-top“-Positionen in die Oberfläche eingebauten Selen-Atome. In den Brücken-Positionen ist die Elektronenkonfigurationsregel der Silizium-Oberflächenatome und der adsorbierten Selen-Atome erfüllt. Für die Selen-Atome in “on-top“-Positionen ist dies dagegen nicht der Fall. Hier besitzen die Selen-Atome ein freies ungebundenes Elektron. Es kann daher angenommen werden, dass diese freien Elektronen die Bindungen zwischen dem Substrat und der anschließend aufwachsenden ZnSe-Schicht eingehen. In Folge dessen findet eine flächendeckende Keimbildung statt, die ein lagenartiges Wachstum von ZnSe als wahrscheinlich erachten lässt.

Die beobachtete Grenzflächenreaktion führt dazu, dass sich eine aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Grenzflächenphase  $\text{SiSe}_x$  bildet, auf der das weitere Wachstum von ZnSe stattfindet. Die Grenzflächenphase ist im Wesentlichen nicht strukturiert. So ist z.B. mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) keine weitreichende Ordnung nachweisbar<sup>4</sup>. Abbildung 7.3 (a) zeigt den Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p-, Zn 3d- und Se 3d-Photoemissionslinien, aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe nach der Abscheidung von ZnSe auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche. Der Verlauf der Intensitäten gibt keinen Hinweis auf die Existenz eines Inselwachstums (hier wäre ein linearer Abfall bzw. Anstieg der Intensitäten zu erwarten), sondern es ist ein eher exponentieller Verlauf zu erkennen, der auf

<sup>4</sup>Die genaue Struktur der Grenzfläche ist jedoch nicht geklärt und bedarf weiterer detaillierterer Untersuchungen, die jedoch über das Ziel dieser Arbeit hinausgehen.

ein lagenartiges Wachstum der Schicht hindeutet (Frank van der Merwe-Modus). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Intensität der Se 3d-Emission zu Beginn der Abscheidung schneller ansteigt als die Intensität der Zn 3d-Emission. Dies bestätigt die zuvor diskutierte Existenz einer zu Beginn der Abscheidung auftretenden Grenzflächenreaktion unter der Bildung einer  $\text{SiSe}_x$ -artigen Grenzflächenphase. Aufgrund der Existenz dieser Selen-haltigen Grenzflächenphase kann angenommen werden, dass die ZnSe-Schicht im Anschluss daran Anionen-terminiert (Selen) aufwächst und zunächst eine Lage von Zink-Atomen auf der Selen-haltigen Grenzflächenphase vorliegt, bevor im Anschluss daran die erste Lage von Selen-Atomen der ZnSe-Schicht folgt.

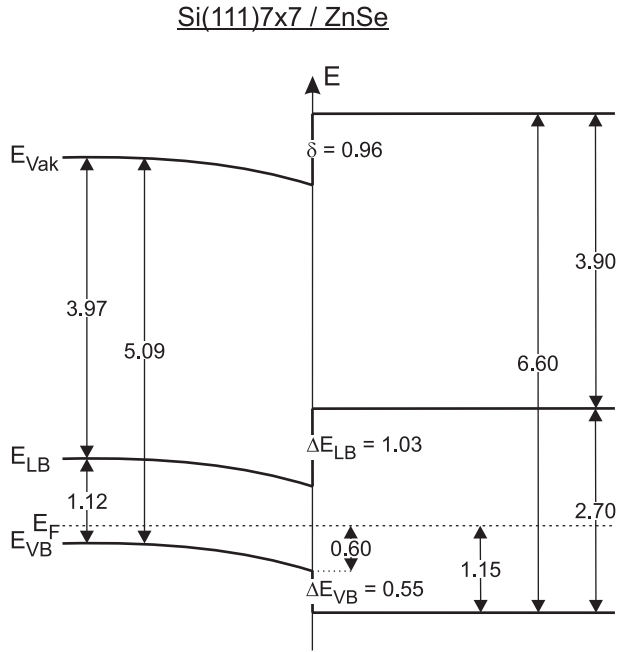
### Elektronische Eigenschaften der Grenzfläche

Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche erfolgt anhand der Bestimmung der Bandanpassung aus dem Verlauf der Bindungsenergie von Substrat und aufwachsender Schicht <sup>5</sup>. Abbildung 7.3 (b) zeigt diesen Verlauf für die Volumenkomponente der Si 2p-Emissionslinie sowie der dem ZnSe entsprechenden Komponenten der Grenzfläche  $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7/\text{ZnSe}$  in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ ), siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe. Wie zuvor schon erwähnt, zeigen die Si 2p-Emissionen mit der Abscheidung von ZnSe gegenüber der gepinnten Oberfläche des  $7 \times 7$  rekonstruierten Substrates nahezu keine Verschiebung in der Bindungsenergie. Aufgrund der Bildung einer unstrukturierten, vermutlich defektreichen Grenzflächenphase ist dies verständlich, da ohne eine geordnete Struktur keine Passivierung aller freien Bindungen an der Oberfläche erfolgt, sodass das Fermi-niveau an der Oberfläche weiterhin an der Pinning-Position verbleibt. Die Emissionen des Zn 3d- und des Se 3d-Rumpfniveaus verschieben sich dagegen parallel bis zur vollständigen Bedeckung ( $\sim 2.5$  ML) der Oberfläche mit ZnSe kontinuierlich um insgesamt  $\sim 0.3$  eV zu kleineren Energien.

Die Valenzbanddiskontinuität für die Grenzfläche  $\text{Si}(111)7 \times 7/\text{ZnSe}$  ergibt sich direkt aus der Differenz der Valenzbandoberkanten von Substrat (Silizium) zu Schicht (ZnSe) und beträgt  $\Delta E_{VB} = 0.55 \pm 0.1$  eV (siehe Abbildung 7.3 (b)). Unter Berücksichtigung der Energielücken der an der Grenzflächenbildung beteiligten Materialien (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 46) kann gemäß Gleichung 3.4 auf Seite 32 auch die Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche berechnet werden, die sich zu  $\Delta E_{LB} = 1.03$  eV ergibt. Leider war zu dem Zeitpunkt der Grenzflächen-Experimente keine Messung der Austrittsarbeit (mittels UPS) möglich, sodass keine Aussage über einen Grenzflächendipol auf der Basis von experimentellen Werten getroffen werden kann. Eine Aussage über die Existenz und die Größe eines Dipolsprungs an der Grenzfläche kann hier nur auf der Grundlage von Literaturwerten erfolgen (siehe Fußnote <sup>5</sup>). Da die Potentiale einer Halbleiteroberfläche ( $\Phi$ ,  $\chi$ ,  $I_P$ ) von der atomaren Struktur der Oberfläche bestimmt werden, erfolgt die Abschätzung des Dipolpotentials an der Grenzfläche unter der Annahme der Ionisationspotentiale von  $I_P(\text{Si}(111)7 \times 7) = 5.09$  eV (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70) und  $I_P(\text{ZnSe}) = 6.6$  eV für eine Selen-terminierte ZnSe-Oberfläche [47]. Für die Grenzfläche  $\text{Si}(111)7 \times 7/\text{ZnSe}$  ergibt sich daraus ein Dipolpotential an der Grenzfläche von  $\delta = 0.96$  eV. Hunger *et al.* haben für die Adsorption von Schwefel auf der Silizium (111)-Oberfläche ein Oberflächendipolpotential von  $\delta = 0.61$  eV bestimmt [92], der auf die Polarität der Si-S-Bindungen an der Oberfläche zurückzuführen ist und aufgrund der Elektronegativitäten von Silizium ( $X_{\text{Si}} = 1.9$ ) und Schwefel ( $X_{\text{S}} = 2.58$ ) [185] zu einem Ladungstransfer an den Schwefel führt ( $\text{Si}^{\delta+} - \text{S}^{\delta-}$ ). Da sich die Elektronegativitäten von Schwefel und Selen ( $X_{\text{Se}} = 2.55$ ) [185] nur unwesentlich unterscheiden, kann angenommen werden, dass für die Adsorption von Selen auf der Silizium (111)-Oberfläche ein ähnlicher Ladungstransfer stattfindet, wie es für die Adsorption des

---

<sup>5</sup>Dies gilt für diese und alle weiteren in diesem Kapitel behandelten Grenzflächen.



**Abbildung 7.4:** Oberflächen-Energie-Diagramm der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe nach der Abscheidung von ZnSe bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ .

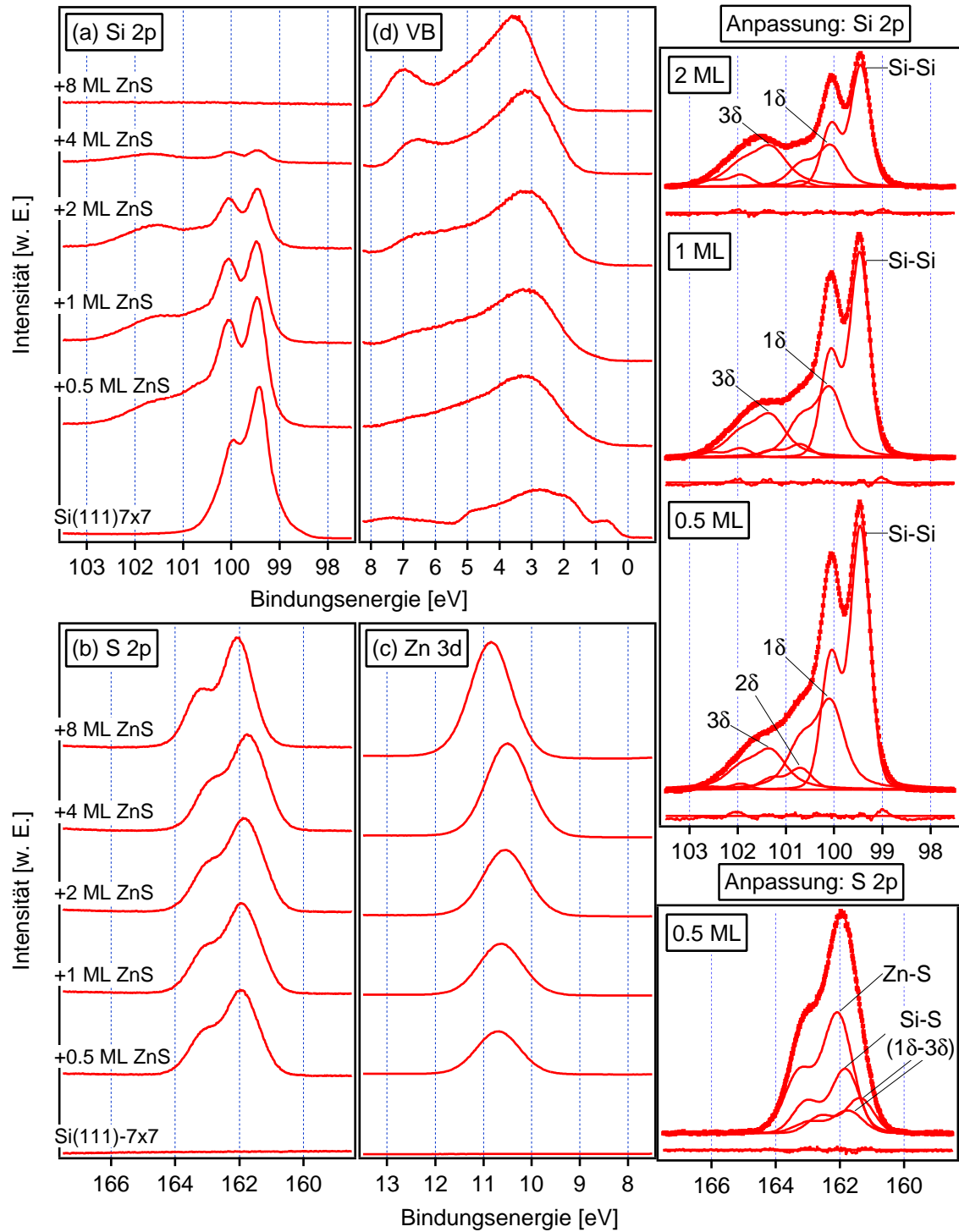
Schwefels der Fall ist, und somit ein ähnliches Dipolpotential von  $\delta \sim 0.60\text{ eV}$  an der Oberfläche verursacht wird. Dies bedeutet, dass der für die Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe berechnete Grenzflächendipol von  $\delta = 0.96\text{ eV}$  zum überwiegenden Teil auf die Polarität der Si-Se-Bindungen der SiSe<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase zurückzuführen ist. Abbildung 7.4 zeigt die Bandanpassung der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe in Form eines Oberflächen-Energie-Diagramms.

### 7.1.2 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnS

#### Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) S 2p- und (c) Zn 3d-Rumpfniveaus sowie (d) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnS auf eine p-Si(111)7 × 7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Emissionen des 7 × 7 rekonstruierten Substrates zeigen auch hier die für diese Oberfläche charakteristischen Merkmale in der Rumpfniveau-Emission und im Valenzband. Die Bindungsenergie der Si 2p-Volumenkomponente beträgt  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.41\text{ eV}$ . Dies entspricht einer Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche von  $E_F - E_{VB} = 0.56\text{ eV}$ .

Mit der Abscheidung von ZnS ( $\sim 0.5\text{ ML}$ ) verschwinden die charakteristischen Merkmale der 7 × 7 rekonstruierten Oberfläche und in der Si 2p-Emissionslinie treten zusätzliche Komponenten auf, die auch hier in der Summe in Form einer Schulter auf der Seite höherer Energien abgebildet werden (siehe Abbildung 7.5 (a)). Die Anpassung an das Spektrum (siehe rechts in Abbildung 7.5) zeigt, dass neben der Emission der Silizium-Volumenatome vier hierzu jeweils um  $\sim 0.55\text{ eV}$  zu höheren Energien verschobene Komponenten vorliegen. Diese gegenüber der Emission der Silizium-Volumenatome chemisch verschobenen Komponenten werden analog zur der im vorherigen Abschnitt eingeführten Nomenklatur als  $1\delta$  bis  $4\delta$  mit  $\delta = 0.55\text{ eV}$  bezeichnet und sind auf Si-S-Bindungen in unterschiedlicher Koordination auf der Oberfläche oder an der Grenzfläche zurückzuführen. Die Komponente  $1\delta$  dominiert innerhalb der chemisch verschobenen Komponenten in der Intensität, auch die Komponente  $3\delta$  ist deutlich zu erkennen, wohingegen die beiden verbleibenden Komponenten nur schwach ausgebildet sind. Mit der weiteren Ab-



**Abbildung 7.5:** Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) S 2p- und (c) Zn 3d-Rumpfniveaus sowie (d) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnS auf eine p-Si(111)7×7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240\text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die Anpassungen an ausgewählte Spektren sind rechts dargestellt.

scheidung von ZnS ( $\sim 1$  ML) nimmt die Intensität der Komponente  $3\delta$  in gleichem Masse zu wie die Intensität der Komponente  $1\delta$  abnimmt, aber weiterhin in der Intensität überwiegt. Bei einer Erhöhung der Bedeckung mit ZnS ( $\sim 2$  ML) wird die Komponente  $1\delta$  erneut schwächer und die Intensitäten der Komponenten  $3\delta$  und  $1\delta$  sind nahezu identisch. Die anderen chemisch verschobenen Komponenten ( $2\delta$  und  $4\delta$ ) sind für alle Bedeckungen nur sehr schwach vorhanden. Insgesamt nimmt die Intensität der Si 2p-Emission mit der Abscheidung an ZnS kontinuierlich ab und ab einer Bedeckung von  $> 4$  ML ist das Signal vollständig unterdrückt. Die Veränderung der Pinning-Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche mit der Abscheidung von ZnS und der damit verbundenen Reaktion an der Oberfläche ist vernachlässigbar.

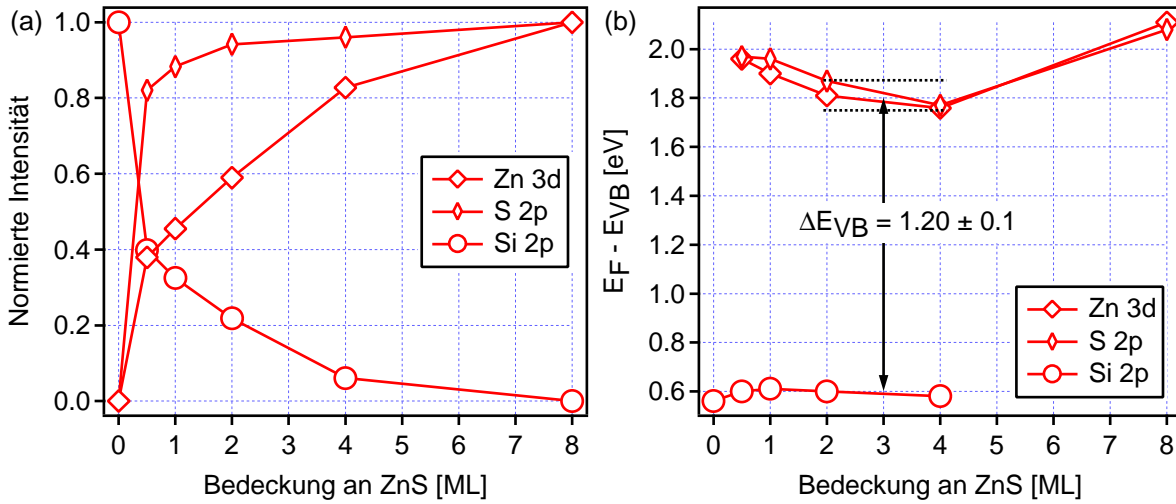
In der S 2p-Linie sind zu Beginn der Abscheidung von ZnS ebenfalls zusätzlich chemisch verschobene niederenergetische Komponente vorhanden, die auf die bei der Abscheidung gebildeten Si-S<sub>X</sub>-Bindungen an der Substrat-Oberfläche zurückzuführen sind (siehe Abbildung 7.1 (b) und exemplarisch für die Bedeckung von  $\sim 0.5$  ML in einer Anpassung, rechts in Abbildung 7.1). Mit der weiteren Abscheidung von ZnS nehmen die Intensitäten der Emissionen der aufwachsenden Schicht (S 2p und Zn 3d) zu (siehe Abbildung 7.1 (b) und (c)). Die aufgrund der Si-S<sub>X</sub>-Bindungen verursachten niederenergetischen Komponenten in der S 2p-Emission verlieren relativ an Intensität und die Bindungsenergien der S 2p- und Zn 3d-Emission verschieben sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich parallel zu kleineren Energien. Für hohe Bedeckung ist auch hier wieder eine Verschiebung zurück zu höheren Energien zu erkennen. Die Emissionen des Valenzbandes zeigen eine mit zunehmender Bedeckung ansteigende Intensität der für das ZnS typischen Emissionen bei einer Energie von  $\sim 3.5$  eV und  $\sim 7$  eV und es entwickelt sich ein für ZnS typisches Spektrum (siehe Abbildung 7.1 (d)).

### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Die zuvor dargestellten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Weiser et al.*, die für die Adsorption von Schwefel auf der Silizium (100)-Oberfläche verschiedene, pro Si-S-Bindung um jeweils einen Betrag von  $0.62 \pm 0.05$  eV zu höheren Energien verschobene Komponenten in der Si 2p-Emission beobachteten [186]. Diese Beobachtungen wurden von *Hunger et al.* für die Adsorption von Schwefel auf der Silizium (111)-Oberfläche bestätigt, wobei hier im Wesentlichen nur zwei chemisch verschobene Komponenten, mit einem  $\Delta E_B$  von 0.62 eV und 1.86 eV gegenüber der Silizium-Volumenkomponente, nachgewiesen wurden [92]. Auch die eigenen Daten zeigen, dass nach der Abscheidung von ZnS auf die Silizium (111)-Oberfläche für alle Bedeckungen die Komponenten  $1\delta$  und  $3\delta$  mit einem  $\Delta E_B$  von 0.55 eV und 1.65 eV maßgeblich dominieren. Analog zur Abscheidung von ZnSe ist die Komponente  $1\delta$  auf die Adsorption von Schwefel in Brücken-Positionen (“bridge sites”) und die Komponente  $3\delta$  auf Schwefel-Atome in “on-top“-Positionen an der Oberfläche zurückzuführen, sodass im ersten Fall ( $1\delta$ ) eine Si-S-Bindungen und im zweiten Fall ( $3\delta$ ) drei Si-S-Bindungen vorliegen (siehe Abbildung 7.2). Wie bereits für die Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe diskutiert (siehe Kapitel 7.1.1), können für die Abscheidung von ZnS auf die 7 × 7 rekonstruierte Silizium-Oberfläche die gleichen Annahmen betreffs der Adsorptionsplätze von Schwefel-Atomen in Brücken-Positionen, bzw. des Einbaus von Schwefel-Atomen in “on-top“-Positionen der Silizium (111)-Oberfläche getroffen werden. Zu Beginn der Abscheidung von ZnS dominiert die Adsorption von Schwefel in Brücken-Positionen ( $1\delta$ )<sup>6</sup>, doch mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche nimmt deren Anteil ab und es werden zunehmend Silizium-Oberflächenatome durch Schwefel-Atome in “on top“-Positionen ersetzt ( $3\delta$ ), bis die Intensitäten der beiden Komponenten fast identisch sind ( $\sim 2$  ML). Bei der Ad-

<sup>6</sup>Auch hier gilt, dass auf der (111)-Oberfläche drei äquivalente Brücken-Positionen existieren, die jeweils entlang der  $[T01]$ ,  $[00T]$  und  $[T10]$ -Richtung angeordnet sind, sodass keine weitreichende Ordnung der Schwefel-Atome auf der Oberfläche beobachtet wird.





**Abbildung 7.6:** (a) Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p-, Zn 3d- und S 2p-Photoemissionslinien aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS in ML nach der Abscheidung von ZnS auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . (b) Entwicklung der Bindungsenergien der Volumenkomponente der Si 2p-Emissionslinie sowie der dem ZnS entsprechenden Komponenten der Zn 3d- und S 2p-Emissionslinie der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnS in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ )), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS in ML.

sorption von Schwefel in Brücken-Position sättigt ein Schwefel-Atom zwei Silizium-Oberflächenatome ab, d.h. es liegt ein halbes Schwefel-Atom pro Oberflächen-Einheitszelle vor. Werden die Schwefel-Atome dagegen auf den Plätzen der Silizium-Oberflächenatome in die Oberfläche eingebaut, ist ein Schwefel-Atom pro Oberflächen-Einheitszelle vorhanden. Mit fortschreitender Grenzflächenreaktion nimmt die Fläche der mit Schwefel infiltrierte Oberfläche somit immer mehr zu. Mit Abschluss der Reaktion ( $\sim 2$  ML) liegt eine Oberfläche vor, auf der ungefähr 75 % der Silizium-Oberflächenatome durch Schwefel-Atome ersetzt sind. Eine weitreichende Ordnung kann für diese Oberfläche jedoch nicht angenommen werden, da unterschiedliche atomare Konfigurationen nebeneinander vorliegen. Auch hier gilt, dass die Elektronenkonfigurationsregel für die Schwefel-Atome in den Brücken-Positionen erfüllt ist, wohingegen Schwefel-Atome in “on-top“-Positionen ein freies ungebundenes Elektron besitzen. Deshalb gehen diese sehr wahrscheinlich die Bindungen zwischen dem Substrat und der aufwachsenden ZnS-Schicht ein. Dies hat eine flächendeckende Keimbildung zur Folge und lässt ein lagenartiges Wachstum von ZnS als wahrscheinlich erachten.

Die Tatsache, dass für die Adsorption von Schwefel oder die Abscheidung von ZnS auf der Silizium (111)-Oberfläche im Gegensatz zur Adsorption von Schwefel auf der Silizium (100)-Oberfläche die Komponente  $4\delta$ , die Bildung einer  $\text{SiS}_2$ -artigen Phase, nahezu gar nicht beobachtet wird, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$  nicht ausreicht, um eine vollständige Oxidation der Silizium-Oberflächenatome zu bewirken, bzw. neben dem Austausch von Silizium-Oberflächenatomen durch Schwefel einen zusätzlichen Austausch von Silizium-Atomen aus dem Volumen zu gewährleisten.

Die normierten Intensitäten der Photoemissionslinien von Substrat und Schicht (Si 2p, Zn 3d und S 2p) aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS nach der Abscheidung von ZnS auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche zeigen auch hier einen exponentiellen Verlauf (siehe Abbildung 7.6 (a)). Dies deutet auf ein lagenartiges Wachstum der ZnS-Schicht hin. Die Intensität

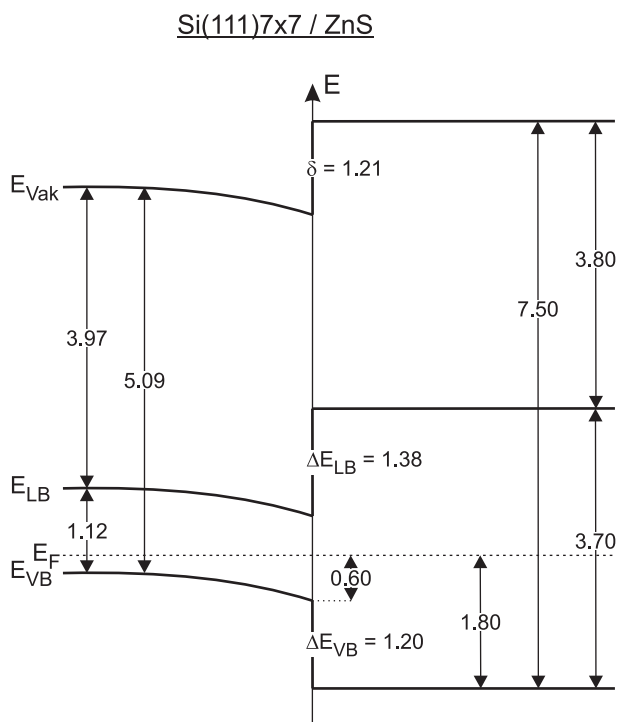


der S 2p-Emission steigt zu Beginn der Abscheidung schneller an als die Intensität der Zn 3d-Emission und bestätigt die zuvor diskutierte Existenz einer zu Beginn der Abscheidung auftretenden Grenzflächenreaktion unter der Bildung einer  $\text{SiS}_x$ -artigen Grenzflächenphase. Auch hier kann angenommen werden, dass die ZnS-Schicht Anionen-terminiert (Schwefel) auf dieser Schwefel-haltigen Grenzflächenphase aufwächst, zunächst eine Lage von Zink-Atomen vorliegt, bevor im Anschluss daran die erste Lage von Schwefel-Atomen der ZnS-Schicht folgt.

## Elektronische Eigenschaften der Grenzfläche

Der Verlauf der Bindungsenergien von Substrat (die Volumenkomponente der Si 2p-Emissionslinie) und Schicht (der dem ZnS entsprechenden Komponenten) der Grenzfläche Si(111)7×7/ZnS in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ ), siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS, ist in Abbildung 7.6 (b) dargestellt. Die Si 2p-Emissionen zeigen mit der Abscheidung von ZnS nahezu keine Verschiebung in der Bindungsenergie gegenüber der gepinnten Oberfläche des  $7 \times 7$  rekonstruierten Substrates. Das Fermi-niveau an der Oberfläche verbleibt auch hier aufgrund der bei der Reaktion gebildete defektreichen Grenzflächenphase weiterhin an der Pinning-Position. Die Emissionen des Zn 3d- und des S 2p-Rumpfniveaus verschieben sich dagegen parallel bis zur vollständigen Bedeckung ( $\sim 4$  ML) der Oberfläche mit ZnS kontinuierlich um insgesamt einen Betrag von  $\sim 0.2$  eV zu kleineren Energien.

Die Valenzbanddiskontinuität der Grenzfläche Si(111)7×7/ZnS beträgt  $\Delta E_{VB} = 1.20 \pm 0.1$  eV (siehe Abbildung 7.6 (b)). Mit den Energielücken der an der Grenzflächenbildung beteiligten Materialien (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 46) ergibt sich gemäß Gleichung 3.4 auf Seite 32 eine Leitungsbanddiskontinuität von  $\Delta E_{LB} = 1.38$  eV. Die Abschätzung des Dipolpotentials an der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnS erfolgt unter der Annahme der Ionisationspotentiale von  $I_P(\text{Si}(111)7 \times 7) = 5.1$  eV (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70) und  $I_P(\text{ZnS}) = 7.5$  eV [146] und ergibt ein Dipolpotential von  $\delta = 1.21$  eV. Hunger *et al.* haben für die Adsorption von Schwefel



**Abbildung 7.7:** Oberflächen-Energie-Diagramm der Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /ZnSe nach der Abscheidung von ZnSe bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ .

auf der Silizium (111)-Oberfläche einen Oberflächendipol von  $\delta = 0.61 \text{ eV}$  bestimmt [92], der auf die Polarität der Si-S-Bindungen an der Oberfläche zurückzuführen ist. Der für die Grenzfläche Si(111)7  $\times$  7/ZnS berechnete Grenzflächendipol von  $\delta = 1.21 \text{ eV}$  kann somit zur Hälfte auf die Polarität der Si-S-Bindungen der Grenzflächenphase zurückgeführt werden. Abbildung 7.7 zeigt die Bandanpassung der Grenzfläche Si(111)7  $\times$  7/ZnS in Form eines Oberflächen-Energie-Diagramms <sup>7</sup>.

### 7.1.3 Die Grenzfläche Si(111)7 $\times$ 7/CdS

#### Literaturüberblick

Für die Grenzfläche Si(111)7  $\times$  7/CdS war die Anfertigung eines Referenzdatensatzes nicht möglich und es muss auf Literaturdaten zurückgegriffen werden. Überraschender Weise sind jedoch in der Literatur nur vereinzelte Beiträge zu dieser Grenzfläche zu finden. Katnani *et al.* haben die Valenzbanddiskontinuität für das System CdS/Si über die Abscheidung von Silizium mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die unpolare CdS(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche anhand der Valenzbandspektren bestimmt [188, 189]. Die Autoren ermitteln eine Valenzbanddiskontinuität von  $\Delta E_{VB} = 1.55 \text{ eV}$ , wobei die Struktur und die Kristallinität des abgeschiedenen Siliziums nicht bekannt ist. Die Gültigkeit dieses Wertes ist für eine Umkehrung des Systems, die Abscheidung von CdS auf ein kristallines z.B. 7  $\times$  7 rekonstruiertes Silizium-Substrat jedoch nicht zwingend gegeben. So haben Katnani *et al.* z.B. für das System ZnSe/Si eine Valenzbanddiskontinuität von  $\Delta E_{VB} = 1.25 \text{ eV}$  bestimmt [189]. Dies überschreitet den in dieser Arbeit bestimmten Wert der Valenzbanddiskontinuität für die Grenzfläche Si(111)7  $\times$  7/ZnSe um  $\sim 0.70 \text{ eV}$ . Aufgrund dieser großen Abweichung können die Daten von Katnani *et al.* nicht als verlässliche Referenz angesehen werden und es wird an dieser Stelle auf die Konstruktion eines Oberflächen-Energie-Diagramm verzichtet.

Kundu *et al.* haben in einem Experiment zur Abscheidung von CdS auf die Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche bei verschiedenen Substrattemperaturen ebenfalls die Valenzbanddiskontinuitäten der Grenzfläche Si(111)/CdS bestimmt [190]. Die dort bestimmten Werte  $\Delta E_{VB} = 1.60 \text{ eV}$  für die Abscheidung bei Raumtemperatur und  $\Delta E_{VB} = 1.30 \text{ eV}$  für die Abscheidung bei  $\sim 300^\circ\text{C}$  sind vergleichbar mit den zuvor diskutierten Ergebnissen von Katnani *et al.*. Für diese Ergebnisse erscheint jedoch die Auswertung der experimentellen Daten fragwürdig, sodass auch diese Literaturstelle keine verlässliche Referenz für die Banddiskontinuitäten der Grenzfläche Si(111)/CdS bietet. Dennoch berichten Kundu *et al.* aufgrund der beobachteten Veränderungen der Valenzbandspektren von einer Grenzflächenreaktion zwischen dem abgeschiedenen CdS und dem Silizium-Substrat und von einem lagenartigen Wachstumsmodus. Dieses Verhalten ist nach den zuvor diskutierten Ergebnissen zu den Grenzflächen Si(111)7  $\times$  7/ZnSe (siehe Kapitel 7.1.1) und Si(111)7  $\times$  7/ZnS (siehe Kapitel 7.1.2) auch sehr wahrscheinlich. Deshalb kann angenommen werden, dass sich für die Abscheidung von CdS auf die Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche ebenfalls eine Si-S<sub>x</sub>-artige Grenzflächenphase bildet, die ähnliche Eigenschaften besitzt wie die nach der Abscheidung von ZnS auf die Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche beobachtete. Demzufolge findet ein Ladungstransfer zum Schwefel statt, wodurch ein ähnlicher Beitrag ( $\delta \sim 0.60 \text{ eV}$ ) zum Grenzflächendipol geleistet wird.

---

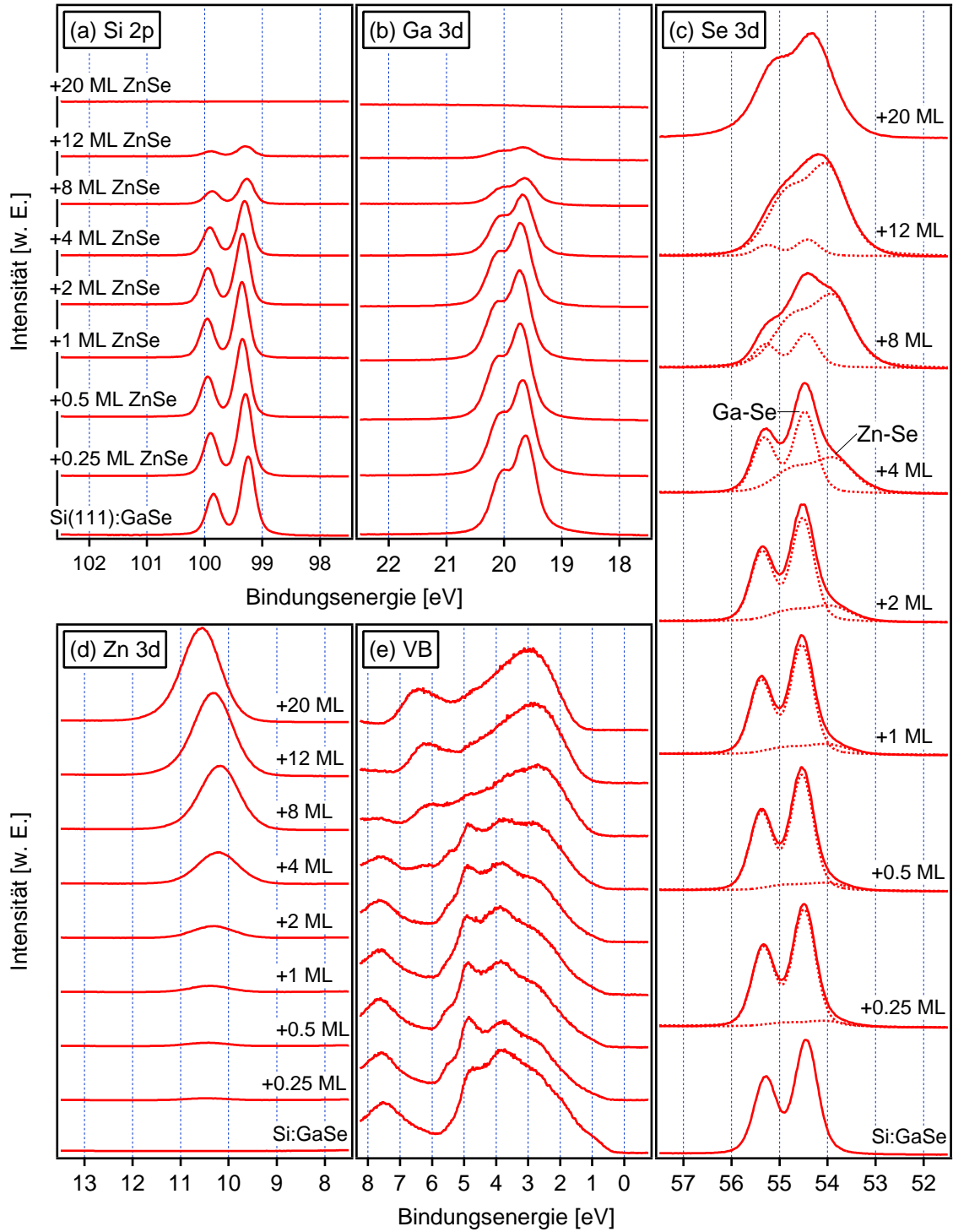
<sup>7</sup>Die hier bestimmte Valenzbanddiskontinuität weicht von dem von Maierhofer *et al.* für diese Grenzfläche ermittelten Wert von  $\Delta E_{VB} = 0.70 \pm 0.30 \text{ eV}$  erheblich ab [187]. Aufgrund der Qualität der eigenen experimentellen Daten wird der daraus bestimmte Wert jedoch als verlässlich angesehen. Maierhofer *et al.* begründen die große Abweichung ihres Wertes von einem aufgrund theoretischer Überlegungen zu erwartenden größeren Wert mit dem Einfluss eines Grenzflächendipols.

## 7.2 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe

### 7.2.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 7.8 stellt die Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Ga 3d-, (c) Se 3d- und (d) Zn 3d-Rumpfniveaus sowie (e) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnSe auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$  dar. Die Emissionen des Si(111):GaSe-Substrates zeigen die für diese Oberfläche charakteristische Form sehr scharfer Rumpfniveauemissionen, wobei deren Bindungsenergien von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.24\text{ eV}$ ,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.44\text{ eV}$  und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.61\text{ eV}$  zeigen, dass die Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche in Flachbandsituation hier nicht ganz ideal gelungen ist. Die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche beträgt  $E_F - E_{VB} = 0.39\text{ eV}$ . Es ist noch eine geringe Anzahl von Defekten (sehr wahrscheinlich in Form ungesättigter Bindungen, evtl. an den Stufen der Oberfläche) vorhanden, die elektronische Störstellen innerhalb der Energielücke darstellen und eine geringe Bandverbiegung an der Oberfläche bewirken.

Mit der Abscheidung von ZnSe nehmen die Intensitäten der Emissionslinien des Si(111):GaSe-Substrates (Si 2p, Ga 3d und Se 3d) zunächst langsam aber kontinuierlich ab (siehe Abbildung 7.8 (a)-(c)). Erst für Bedeckungen von  $> 12\text{ ML}$  ist die Oberfläche geschlossen mit ZnSe bedeckt. Dies deutet darauf hin, dass hier das ZnSe nicht in Form von Lagen, sondern eher in Form von Inseln auf der Si(111):GaSe-Oberfläche aufwächst. Zu Beginn der Abscheidung von ZnSe verschieben sich die Emissionslinien des Substrates parallel um  $\sim 0.15\text{ eV}$  zu höheren Energien und erreichen mit einer Bedeckung von  $\sim 1\text{ ML}$  ein Maximum in der Bindungsenergie, die anschließend wieder leicht abnimmt. Weder in der Si 2p- noch in der Ga 3d-Emission ist für eine bestimmte Bedeckungen an ZnSe eine zusätzliche energetisch verschobene Komponente oder eine Veränderung von Form oder Breite der Emissionslinie zu erkennen, sodass eine Reaktion zwischen dem abgeschiedenen ZnSe und der Si(111):GaSe von der Waals-Oberfläche ausgeschlossen werden kann (siehe Abbildung 7.8 (a) und (b)). Die beobachteten Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen des Substrates müssen daher alleine auf einen Ladungstransfer zwischen aufwachsender Schicht und Substrat über die Grenzfläche zurückzuführen sein. In der Se 3d-Emission entwickelt sich dagegen mit der Abscheidung von ZnSe eine zusätzliche niederenergetische Komponente. Diese wird von der Emission der Selen-Atome des abgeschiedenen ZnSe verursacht und entspricht keiner Reaktion an der Grenzfläche (siehe Abbildung 7.8 ((c))). Diese Komponente nimmt mit der Abscheidung zunächst nur langsam zu, ist aber für alle Bedeckungen an ZnSe klar von der Emission der Selen-Atome des Substrates zu trennen. Die breite Form dieser zusätzlichen Komponente ist charakteristisch für inselförmig aufwachsendes ZnSe [48] und ab einer Bedeckung von  $\sim 8\text{ ML}$  dominiert diese Komponente die Se 3d-Emissionslinie. Die Intensität der Zn 3d-Emissionslinie (siehe Abbildung 7.8 ((d))) entwickelt sich parallel zu der in der Se 3d-Emission auftretenden Komponente des ZnSe und beide Linien verschieben sich mit zunehmender Bedeckung an ZnSe kontinuierlich zu kleineren Energien, wobei für hohe Bedeckungen ( $> 8\text{ ML}$ ) die Linien wieder in entgegengesetzter Richtung verschieben. Die Emissionen des Valenzbandes zeigen mit zunehmender Abscheidung von ZnSe die langsame Abschwächung der auf das Substrat zurückzuführenden Emissionen bei einer Energie von  $\sim 5\text{ eV}$  bzw.  $\sim 7.5\text{ eV}$  (siehe Abbildung 7.8 ((e))). Bei genauer Betrachtung der ersten beiden Valenzbandspektren ist zu erkennen, dass die Emission des Substrates im Valenzband bei einer Energie von  $\sim 5\text{ eV}$  für die Abscheidung von  $\sim 0.25\text{ ML}$  an ZnSe zunächst an Intensität gewinnt. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine durch die Abscheidung von ZnSe katalysierte Reduktion von Defekten an der Oberfläche zurückzuführen, die für das nicht ganz ideal passivierte Si(111):GaSe-Substrat zu Beginn der Abscheidung von ZnSe vorliegen. In gleichem Maße, wie die Intensitäten der Sub-



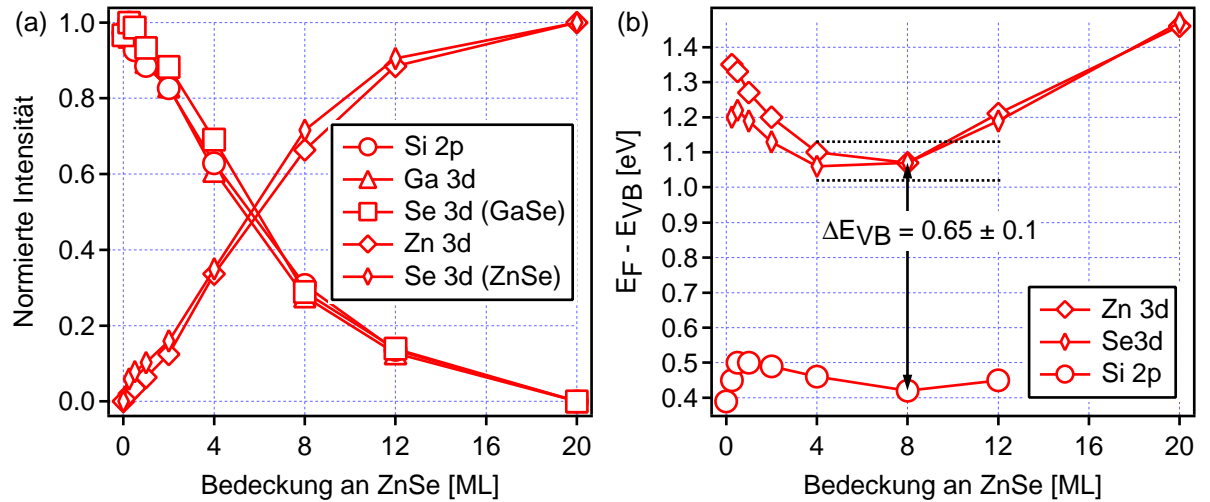
**Abbildung 7.8:** Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Ga 3d-, (c) Se 3d- und (d) Zn 3d-Rumpfniveaus sowie (e) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnSe auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240\text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

stratmissionen abnehmen, gewinnen die Emissionen der aufwachsenden ZnSe-Schicht bei einer Energie von  $\sim 3$  eV bzw.  $\sim 6.5$  eV auch hier nur langsam an Intensität. Erst ab einer Bedeckung von  $\sim 12$  ML dominieren diese in den Spektren und es wird ein für ZnSe charakteristisches Spektrum aufgezeichnet. Dies bestätigt erneut das inselförmige Aufwachsen des ZnSe. Die für niedrigere Bedeckungen vorhandenen Spektren stellen damit eine reine Überlagerung der Emissionen von Substrat (Si(111):GaSe) und Schicht (ZnSe) dar und bestätigen das Ausbleiben einer Reaktion an der Grenzfläche.

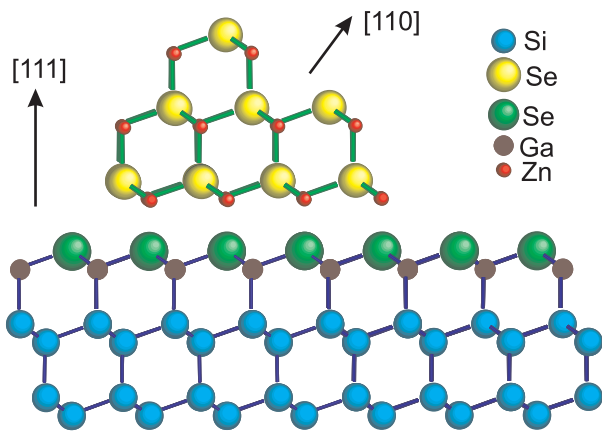
### 7.2.2 Diskussion

#### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Aus den zuvor dargestellten Ergebnissen geht deutlich hervor, dass die van der Waals-terminierte Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber der Abscheidung von ZnSe stabil ist und die Struktur der Substrat-Oberfläche für die Abscheidung unter diesen Bedingungen erhalten bleibt. In keiner der aufgezeichneten Photoemissionslinien ist ein Anzeichen für eine Reaktion zwischen dem Substrat und der aufwachsenden Schicht, z.B. in Form zusätzlicher energetisch verschobener Komponenten oder einer Veränderung der Halbwertsbreite der Linien, zu erkennen. Abbildung 7.9 (a) zeigt den Verlauf der normierten Intensitäten der Photoemissionslinien von Substrat (Si 2p, Ga 3d, und Se 3d) und aufwachsender Schicht (Zn 3d und Se 3d), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe nach der Abscheidung von ZnSe auf die Si(111):GaSe-Oberfläche. Für einen großen Bereich der Abscheidung von ZnSe bis zur nahezu vollständigen Bedeckung der Substratoberfläche ist ein linearer Anstieg (bzw. Abfall) der Intensitäten der aufwachsenden Schicht (bzw. Substrat) zu erkennen. Dieses Verhalten belegt die zuvor geäußerte Vermutung des Wachstums von ZnSe in Form von Inseln. Die nominell abgeschiedene Menge von mehr als  $\sim 12$  ML



**Abbildung 7.9:** (a) Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p-, Ga 3d-, Zn 3d- und Se 3d-Photoemissionslinien aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe in ML nach der Abscheidung von ZnSe auf die Si(111):GaSe-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . (b) Entwicklung der Bindungsenergien von Substrat (Si 2p-Emissionslinie) sowie der aufwachsenden ZnSe-Schicht (Se 3d- und Zn 3d-Emissionslinie) der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ )), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe in ML.



**Abbildung 7.10:** Schematische Struktur der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe in Sicht parallel zur (111)-Fläche. Die auf dem Si(111):GaSe-Substrat aufwachsende ZnSe-Schicht koppelt über eine Lage von Zink-Atomen, die mit den voll besetzten Orbitalen der Selen-Atome der Substrat-Oberfläche wechselwirken, an das Substrat an.

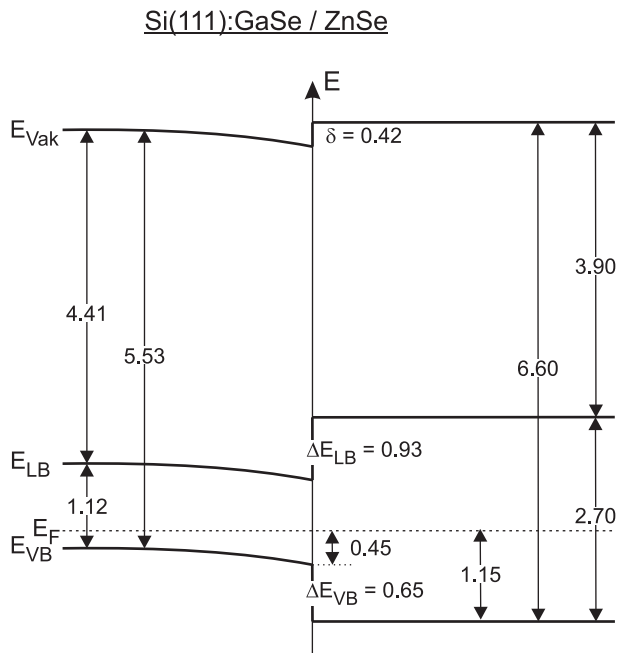
an ZnSe, die notwendig ist um das Substratsignal vollständig zu unterdrücken, bestätigen dieses Inselwachstum (Volmer-Weber-Modus). Bei einem lagenartigem Wachstum wäre für die hier anzunehmende mittlere freie Weglänge der Elektronen von  $\sim 6 \text{ \AA}$  und einem aufgrund der erhöhten Substrattemperatur verringerten Haftkoeffizienten von kleiner als eins, die Unterdrückung des Substratsignals schon für wesentlich geringere Bedeckungen von  $\sim 3 \text{ ML}$  zu erwarten.

Das inselförmige Wachstumsverhalten des ZnSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche belegt die van der Waals-artigen Eigenschaften dieser Oberflächen-Passivierung des Siliziums. Analog hierzu existiert auch für das Wachstum von ZnSe (oder anderen II-VI-Verbindungshalbleitern) auf einkristallinen van der Waals-Oberflächen eine starke Tendenz zum Insel-Wachstum [44–49]. Dieses Verhalten ist auf die nur schwachen Wechselwirkungen der aufwachsenden ZnSe-Schicht mit der van der Waals-Oberfläche des Substrates zurückzuführen. Wisotzki *et al.* haben für das Wachstum von ZnSe auf der GaSe(0001)-Oberfläche die Bildung dreiseitiger ZnSe-Pyramiden beobachtet, deren Grundflächen in (111)-Orientierung der Zinkblende-Struktur parallel zur (0001)-Fläche des GaSe-Substrates angeordnet sind [47–49]. Die Facetten dieser ZnSe-Pyramiden werden von den stabilen und unpolaren (110)-Flächen der Zinkblende-Struktur gebildet (siehe Abbildung 1.7 auf Seite 13). Die Ankopplung zwischen aufwachsender ZnSe-Schicht und Substrat erfolgt demnach über eine Lage von Zink-Atomen, die mit den freien Elektronenpaaren der Selen-Atome der Substrat-Oberfläche wechselwirken. Diese Anordnung der ZnSe-Inseln auf der GaSe(0001) van der Waals-Oberfläche konnte über die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) nachgewiesen werden, da die (110)-Facetten der Pyramidenflächen zusätzliche hierfür charakteristische Reflexe im Beugungsbild erzeugen. Für das System Si(111):GaSe/ZnSe werden nahezu identische Beugungsbilder beobachtet wie für das zuvor beschriebene System GaSe(0001)/ZnSe [48]. Dies ist auf die ähnliche Struktur der GaSe(0001)- und der Si(111):GaSe-Oberfläche zurückzuführen. Daher kann angenommen werden, dass auch für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe das Wachstum von ZnSe tendenziell in Form dreiseitiger Pyramiden stattfindet, deren Grundflächen in (111)-Orientierung von einer Lage an Zink-Atomen gebildet werden und parallel zur (111)-Oberfläche des Si(111):GaSe-Substrates angeordnet sind. Die Oberfläche der aufwachsenden ZnSe-Schicht ist demnach Anionen-terminiert (Selen). Wisotzki *et al.* haben für das Wachstum von ZnSe auf der GaSe(0001)-Oberfläche optimale Wachstumsbedingungen bei einer Substrattemperatur von  $\sim 300^\circ\text{C}$  festgestellt [48]. Daher besteht die Möglichkeit, das Wachstum von ZnSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche unter Verwendung höherer Substrattemperaturen als  $\sim 150^\circ\text{C}$  zu optimieren. Trotz einer Gitterfehlانpassung von  $\epsilon \approx 4.4\%$  zwischen der Si(111):GaSe-Oberfläche und der ZnSe(111)-Fläche wird eine epitaktische Beziehung zwischen Substrat und aufwachsender Schicht beobachtet, die jedoch von einer starken Tendenz zur Insel-

bildung beeinflusst wird<sup>8</sup>. Abbildung 7.10 stellt die Struktur der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe schematisch dar.

### Elektronische Eigenschaften der Grenzflächen

Abbildung 7.9 (b) zeigt den Verlauf der Bindungsenergien der Emissionslinien von Substrat (Si 2p) und aufwachsender Schicht (entsprechend der Komponente in der Se 3d- und anhand der Zn 3d-Emissionslinie) der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ ), siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnSe. Da keine Reaktion an der Grenzfläche beobachtet wird, müssen die Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen des Si(111):GaSe-Substrates alleine darauf zurückzuführen sein, dass ein Ladungstransfer von der Grenzfläche in das Substrat stattfindet. Die Substratmissionen (Si 2p) zeigen für sehr geringe Bedeckungen an ZnSe (bis zu  $\sim 1$  ML) zunächst eine leichte Verschiebung zu größeren Energien. Dies entspricht einer Bandverbiegung an der Oberfläche des Si(111):GaSe-Substrates. Da eine sehr starke Tendenz zur Inselbildung besteht und das Wachstum der ZnSe-Schicht mit einer Lage von Zink-Atomen beginnt, kann diese Bandverbiegung zu Beginn wahrscheinlich auf einen leichten Zink-Überschuss an der Grenzfläche zurückgeführt werden, der mit zunehmender Abscheidung von ZnSe ausgeglichen wird, sodass die Bandverbiegung wieder abnimmt. Die Emissionen der aufwachsenden Schicht (Zn 3d und Se 3d) verschieben sich dagegen parallel bis zur fast vollständigen Bedeckung ( $\sim 8$  ML) der Oberfläche mit ZnSe kontinuierlich um insgesamt  $\sim 0.25$  eV zu kleineren Energien. Die anschließende erneute Verschiebung dieser Emissionslinien zurück zu höheren Energien, ist auf eine aufgrund des Photoemissionsprozesses induzierte Aufladung der aufwachsenden ZnSe-Inseln zurückzuführen.



**Abbildung 7.11:** Oberflächen-Energie-Diagramm der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe nach der Abscheidung von ZnS bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ .

<sup>8</sup>Die Gitterfehlانpassung zwischen der Silizium (111)-Oberfläche und der ZnSe(111)-Fläche beträgt  $\epsilon \approx 4.4\%$ , wohingegen die Gitterfehlانpassung zwischen der GaSe(0001) van der Waals-Fläche und der ZnSe(111)-Fläche  $\epsilon \approx 7.2\%$  beträgt. Für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe kann jedoch die Gitterfehlانpassung von ZnSe(111) zu Silizium(111) angenommen werden, da die Gallium- und Selen-Atome der GaSe-Terminierung auf der Si(111):GaSe-Oberfläche relaxieren und im Vergleich zum GaSe-Einkristall andere Positionen einnehmen (siehe Kapitel 2.3), die den Positionen des Silizium-Substrates angepasst sind.



Die Valenzbanddiskontinuität der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe beträgt  $\Delta E_{VB} = 0.65 \pm 0.1 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 7.9 (b)) und die mit Hilfe der Energielücken (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 46) nach Gleichung 3.4 auf Seite 32 berechnete Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_{LB} = 0.93 \text{ eV}$ . Unter der Annahme der Ionisationspotentiale von  $I_P(\text{Si}(111) : \text{GaSe}) = 5.53 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70) und  $I_P(\text{ZnSe}) = 6.60 \text{ eV}$  für die Selen-terminierte ZnSe(111)-Oberfläche [47] kann für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe ein Dipolpotential von  $\delta = 0.42 \text{ eV}$  abgeschätzt werden. Der aufgrund der Struktur der Si(111):GaSe-Oberfläche vorhandene Oberflächendipol von  $\delta = 0.45 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70) ist hierin jedoch nicht enthalten, da dieser schon im Ionisationspotential für diese Oberfläche berücksichtigt ist. Abbildung 7.11 zeigt die Bandanpassung der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe in Form eines Oberflächen-Energie-Diagramms. Wisotzki *et al.* haben für die Grenzfläche GaSe(0001)/ZnSe einen sehr ähnlichen Grenzflächendipol in Höhe von  $\delta = 0.30 \text{ eV}$  bestimmt [47, 48]. Dies bestätigt die zuvor bereits diskutierten vergleichbaren Eigenschaften des ZnSe-Wachstums auf diesen beiden GaSe van der Waals-Oberflächen.

### 7.2.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/ZnSe und Si(111)7 × 7/ZnSe

Die zuvor diskutierten Ergebnisse belegen, dass das Wachstum von ZnSe auf der Silizium (111)-Oberfläche durch die GaSe van der Waals-Terminierung entscheidend beeinflusst wird. Dagegen unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche nicht wesentlich von denen, wie sie nach Abscheidung von ZnSe auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche beobachtet werden (siehe Kapitel 7.1.1). Die mit GaSe terminierte Silizium (111)-Oberfläche ist gegenüber der Abscheidung von ZnSe stabil (es sind keine Anzeichen einer Grenzflächenreaktion zu erkennen), sodass hier die Bildung einer SiSe<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase, wie sie für die Abscheidung von ZnSe auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche auftritt, nicht stattfindet.

Die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der Substratoberflächen beeinflussen die Morphologie der aufwachsenden ZnSe-Schicht. Aufgrund der inerten Eigenschaften der van der Waals-Oberfläche und der nur geringen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht wird für die Si(111):GaSe-Oberfläche ein stark inselförmiges Wachstum epitaktischer ZnSe-Pyramiden beobachtet. Dagegen findet auf der Si(111)7 × 7-Oberfläche ein lagenartiges Wachstum von ZnSe statt. Dies ist auf die hohe Reaktivität der Oberfläche gegenüber dem Selen und der damit verbundenen flächendeckenden Keimbildung zurückzuführen. Für die Si(111)7 × 7-Oberfläche kann daher unter diesen Bedingungen ein Haftkoeffizient für ZnSe von  $\sim 1$  angenommen werden, wohingegen der Haftkoeffizient von ZnSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche um einen Faktor von  $\sim 8$  geringer ist, da hier eine entsprechend größere Menge an ZnSe abgeschieden werden muss, um das Substrat-Signal vollständig zu unterdrücken.

Die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der verwendeten Substratoberflächen beeinflussen die Oberflächenpotentiale bei der Grenzflächenbildung dagegen nur geringfügig. Der an der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe aufgrund der Polarität der Si-Se-Bindungen der SiSe<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase eingebrachte Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.60 \text{ eV}$ , der den überwiegenden Anteil des gesamten Grenzflächendipols von  $\delta \sim 0.96 \text{ eV}$  ausmacht, tritt aufgrund des Ausbleibens einer Reaktion an der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe nicht auf. Hier reduziert sich der Grenzflächendipol auf  $\delta \sim 0.42 \text{ eV}$ . Dies entspricht sehr genau der Differenz von zusätzlichem Oberflächendipol und Grenzflächendipol der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe. Der Grenzflächendipol ist demnach für beide Grenzflächen letztlich identisch. Da für die Si(111):GaSe-Oberfläche auch ein Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.45 \text{ eV}$  existiert (dies entspricht nahezu dem Dipol der SiSe<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase), ist für die Bandanpassung zwischen dem Silizium-Substrat und der ZnSe-Schicht nach dem Einbringen der GaSe van der Waals-Terminierung nur eine geringfügige



Modifikation zu beobachten. Für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe nimmt die Valenzbanddiskontinuität gegenüber der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe um einen Betrag von  $\sim 0.10$  eV zu. Diese Differenz entspricht nahezu genau der Differenz des Oberflächendipols von Si-Se (der SiSe<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase) zu Si-Ga-Se (der Si(111):GaSe-Oberfläche).

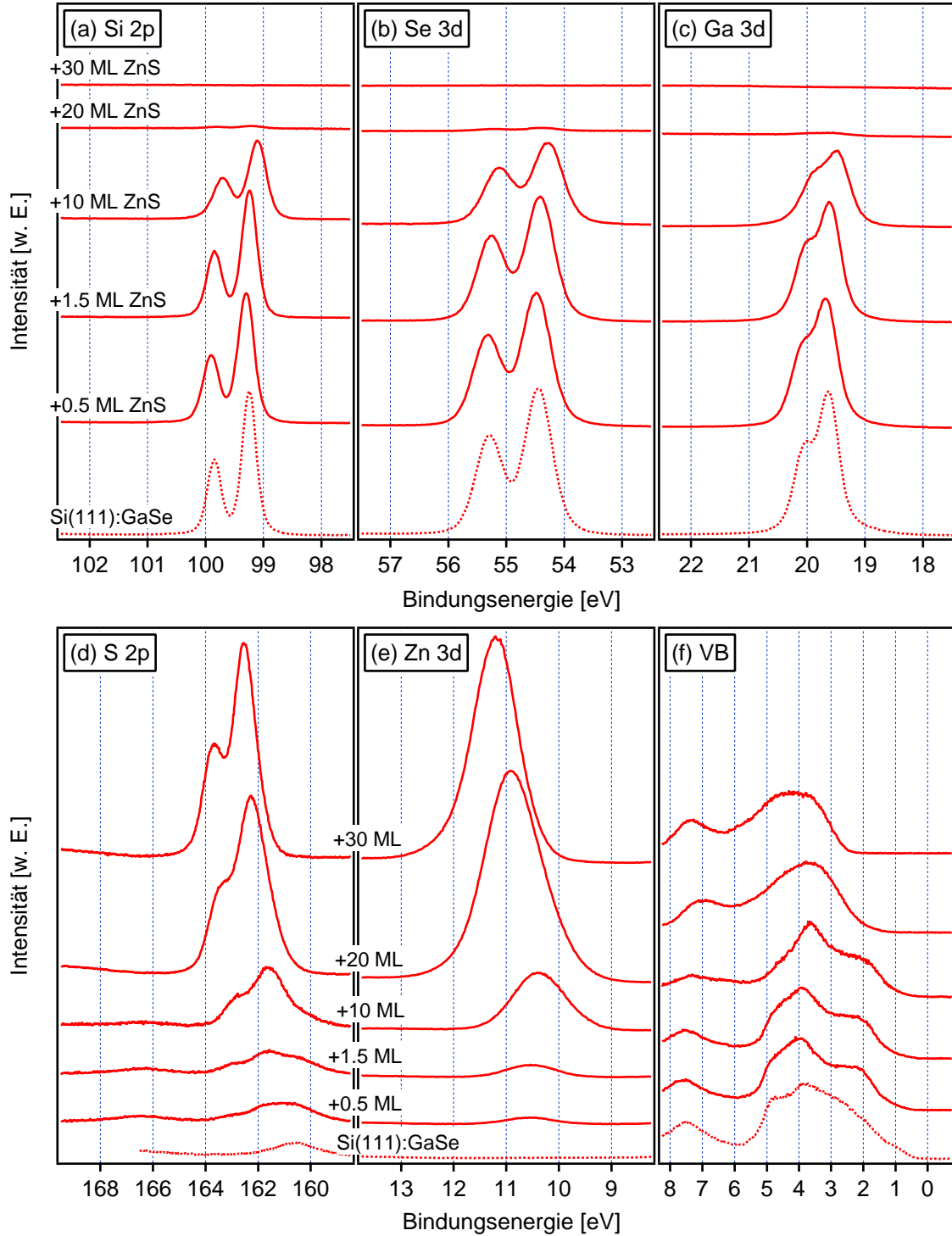
## 7.3 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS

### 7.3.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

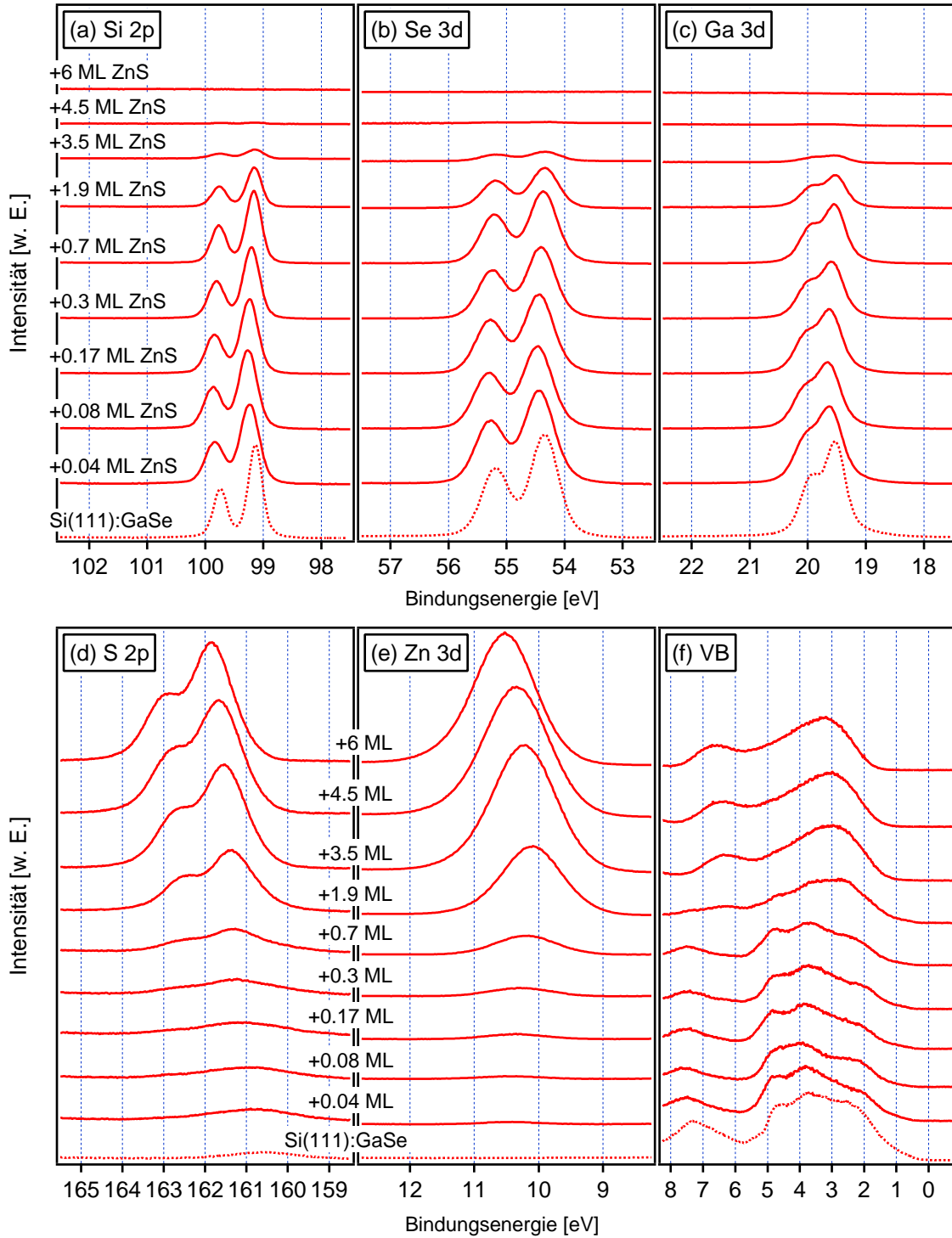
Die Präparation der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS erfolgt neben der Abscheidung bei einer Substrattemperatur von 150°C auch bei Raumtemperatur. Abbildung 7.12 zeigt die Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d-, (d) S 2p- und (e) Zn 4d-Rumpfniveaus sowie (f) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnS auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei der Substrattemperatur von 150°C. Abbildung 7.13 zeigt die entsprechenden Photoelektronen-Spektren nach der Abscheidung von ZnS bei Raumtemperatur. Für diese beiden Experimente sind die Emissionen des Si(111):GaSe-Substrates nicht separat vermessen worden, sodass hier die gleichen Spektren zu Grunde liegen, wie sie vor der Abscheidung vor ZnS aufgezeichnet wurden (siehe Abbildung 7.8 auf Seite 100).

Mit der Abscheidung von ZnS nehmen für beide Substrattemperaturen die Intensitäten der Emissionslinien des Si(111):GaSe-Substrates (Si 2p, Ga 3d und Se 3d) zunächst langsam aber kontinuierlich ab (siehe Abbildung 7.12 (a)-(c) und Abbildung 7.13 (a)-(c)). Bei der Substrattemperatur von 150°C ist erst mit einer Bedeckung von  $\sim 20$  ML die Oberfläche nahezu geschlossen mit ZnSe bedeckt. Bei Raumtemperatur sind hierfür dagegen nur  $\sim 4.5$  ML notwendig. Auch hier kann daher für beide Temperaturen das Wachstum von ZnS in Form von Inseln angenommen werden. Ebenso ist für beide Temperaturen zu Beginn der Abscheidung von ZnS eine parallele Verschiebung der Emissionslinien des Substrates zu höheren Energien zu beobachten, die mit Erreichen einer Bedeckung von  $\sim 1.5$  ML (150°C) bzw.  $\sim 0.17$  ML (Raumtemperatur) an ZnS ein Maximum erreicht und anschließend wieder leicht abnimmt. In keiner der Substrat-Emissionen ist für eine bestimmte Bedeckung an ZnS eine zusätzliche energetisch verschobene Komponente oder eine Veränderung von Form oder Breite der Emissionslinie zu erkennen. Eine Reaktion zwischen dem abgeschiedenen ZnS und der Si(111):GaSe von der Waals-Oberfläche kann daher auch hier ausgeschlossen werden. Die beobachteten Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen des Substrates entsprechen demnach einem Ladungstransfer zwischen aufwachsender Schicht und Substrat über die Grenzfläche.

Die Intensitäten der Emissionen der aufwachsenden Schicht (Zn 3d und S 2p) entwickeln sich parallel und nehmen mit zunehmender Abscheidung nur langsam zu (siehe Abbildung 7.12 (d) und (e) und Abbildung 7.13 (d) und (e)). Allerdings ist die Auswertung der S 2p-Emission für geringe Bedeckungen an ZnS etwas schwierig, da diese von der Se 3p-Emission des Substrates bei einer Energie von  $E_B \approx 160.5$  eV überlagert wird und erst von dieser getrennt werden muss. Die Bestimmung der Bindungsenergie ist jedoch über die Bildung der zweiten Ableitung der aufgezeichneten Spektren mit nur einer geringen Zunahme des Fehler sehr gut möglich. Auf eine Auswertung der Intensitäten ist aufgrund des damit verbundenen großen Fehlers verzichtet worden. Die Emissionen der aufwachsenden ZnS-Schicht verschieben sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich zu kleineren Energien, wobei auch hier für hohe Bedeckungen ( $> 10$  ML (150°C) bzw.  $> 2$  ML (Raumtemperatur)) die Linien wieder eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung zeigen. Die Valenzbandspektren zeigen mit zunehmender Abscheidung von ZnS ebenfalls eine langsame Abschwächung der Substrat-Emissionen (gut zu erkennen für das Experi-



**Abbildung 7.12:** Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d-, (d) S 2p- und (e) Zn 4d-Rumpfniveaus sowie (f) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnS auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 150°C. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert.



**Abbildung 7.13:** Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d-, (d) Si 2p- und (e) Zn 4d-Rumpfniveaus sowie (f) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von ZnS auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert.

ment bei Raumtemperatur) bei einer Energie von  $\sim 5$  eV bzw.  $\sim 7.5$  eV (siehe Abbildung 7.12 (f) und Abbildung 7.13 (f)). In gleichem Maße, wie die Intensitäten der Substratmissionen langsam abnehmen, nehmen die Emissionen der aufwachsenden ZnS-Schicht auch hier nur langsam an Intensität zu. Erst ab einer Bedeckung von  $\sim 10$  ML ( $150^\circ\text{C}$ ) bzw.  $\sim 3.5$  ML (Raumtemperatur) dominieren diese in den Spektren und es wird ein für ZnS typisches Spektrum aufgezeichnet. Aufgrund des Ausbleibens einer Reaktion an der Grenzfläche stellen die für niedrigere Bedeckungen vorhandenen Spektren hier ebenfalls eine reine Überlagerung der Emissionen von Substrat (Si(111):GaSe) und Schicht (ZnS) dar.

### 7.3.2 Diskussion

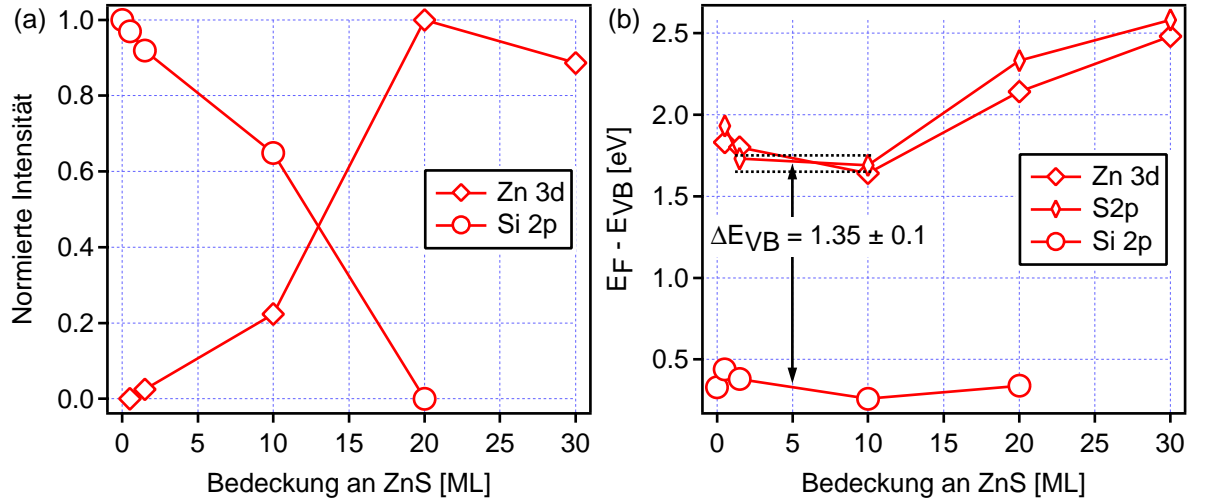
#### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Nach dem zuvor gezeigten Ergebnissen ist die Si(111):GaSe-van der Waals-Oberfläche auch gegenüber der Abscheidung von ZnS stabil. Wie schon für die Abscheidung von ZnSe ist auch hier kein Anzeichen für eine Reaktion zwischen Substrat und aufwachsender Schicht zu erkennen. Die Abbildungen 7.14 (a) und 7.15 (a) zeigen den Verlauf der normierten Intensitäten der Photoemissionslinien von Substrat (Si 2p) und aufwachsender Schicht (Zn 3d), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS nach der Abscheidung von ZnS auf die Si(111):GaSe-Oberfläche bei der jeweiligen Substrattemperatur. In beiden Fällen findet für einen großen Bereich der Abscheidung von ZnS bis zur nahezu vollständigen Bedeckung der Substratoberfläche ein linearer Anstieg (bzw. Abfall) der Intensitäten der aufwachsenden Schicht (bzw. Substrat) statt. Dies bestätigt die zuvor geäußerte Vermutung des Wachstums von ZnS in Form von Inseln. Die bei der Substrattemperatur von  $150^\circ\text{C}$  zur vollständigen Unterdrückung des Substratsignals notwendige Menge von nominell  $\sim 20$  ML an ZnS zeigt, dass bei dieser erhöhten Temperatur der Haftkoeffizient von ZnS auf der van der Waals-Oberfläche ungefähr um einen Faktor 5 geringer ist als bei Raumtemperatur, da hierfür nur  $\sim 4$  ML an ZnS benötigt werden.

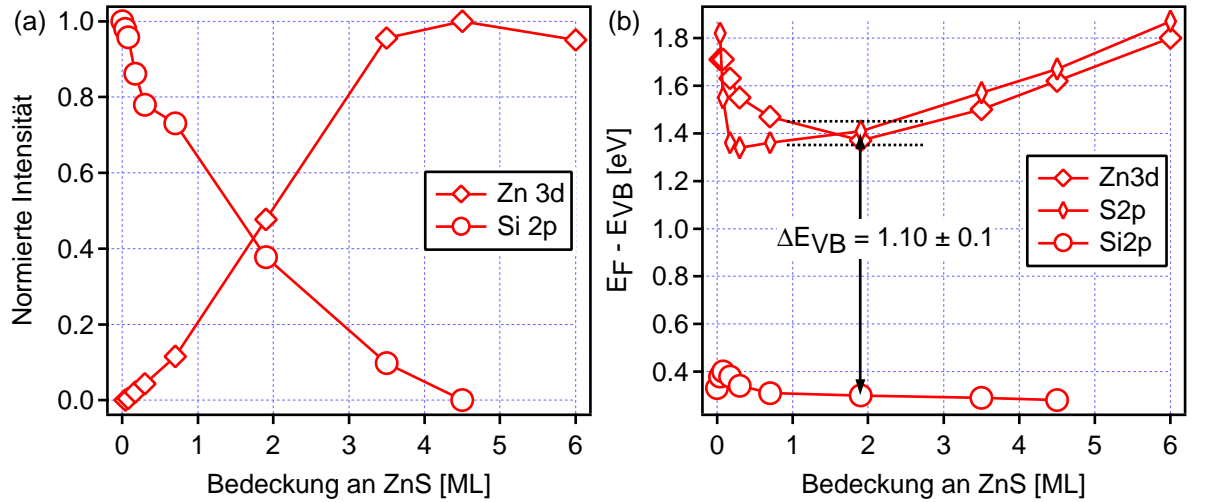
Analog zu dem Wachstumsverhalten von ZnSe auf van der Waals-Oberflächen ist auch hier aufgrund der nur schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Si(111):GaSe-Substrat und der aufwachsenden ZnS-Schicht ein inselförmiges Wachstum zu beobachten. Für die Abscheidung bei Raumtemperatur kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass ein epitaktisches Wachstum von ZnS stattfindet, da die Kristallinität der aufwachsenden Schicht stark von der Substrattemperatur beeinflusst wird [44–46]. Auch wenn für die Abscheidung von ZnS keine Vergleichsexperimente in der Literatur vorliegen kann aufgrund der identischen Kristallstrukturen und dem ähnlichen chemischen Aufbau von ZnS und ZnSe angenommen werden, dass sich auch im Falle der Abscheidung von ZnS bei erhöhter Substrattemperatur ( $150^\circ\text{C}$ ) ähnlich geformte Inseln bilden, wie sie nach der Abscheidung von ZnSe beobachtet werden (siehe Kapitel 7.2). Eine Aussage über die genaue Form der Inseln kann jedoch nicht getroffen werden, wobei jedoch die Bildung dreiseitiger Pyramiden als wahrscheinlich angenommen werden kann. Aus energetischen Gründen kann somit auch hier davon ausgegangen werden, dass die Grundflächen der aufwachsenden ZnS-Inseln in (111)-Orientierung parallel zum Si(111):GaSe-Substrat angeordnet sind und die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der aufwachsenden ZnS-Schicht über eine Lage von Zink-Atomen erfolgt. Die Oberfläche der aufwachsenden ZnS-Schicht ist demnach Anionen-terminiert (Schwefel). Ein Vergleich der Gitterkonstanten von Substrat und Schicht der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS zeigt, dass dieses System nahezu ideal gitterangepasst ist ( $\epsilon \approx -0.3\%$ )<sup>9</sup>, sodass hier eine lateral größere Ausdehnung der ZnS-Inseln erwartet werden

---

<sup>9</sup>Die Gitterfehlانpassung zwischen der Silizium (111)-Oberfläche und der ZnS(111)-Fläche beträgt nur  $\epsilon \approx -0.3\%$ , wohingegen die Gitterfehlانpassung zwischen der GaSe(0001) van der Waals-Fläche und der



**Abbildung 7.14:** (a) Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p- und Zn 3d-Photoemissionslinien aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS in ML nach der Abscheidung von ZnS auf die Si(111):GaSe-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ . (b) Entwicklung der Bindungsenergien von Substrat (Si 2p-Emissionslinie) sowie der aufwachsenden ZnS-Schicht (S 2p- und Zn 3d-Emissionslinie) der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ )), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS in ML.

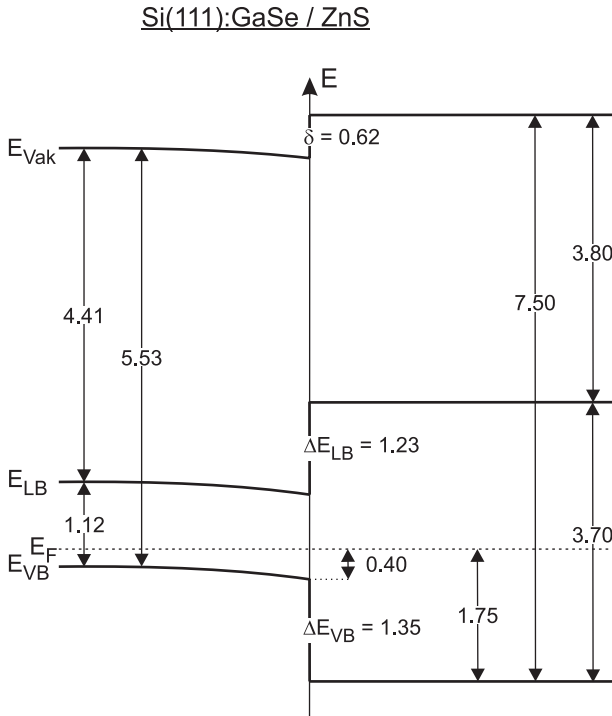


**Abbildung 7.15:** (a) Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p- und Zn 3d-Photoemissionslinien aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS in ML nach der Abscheidung von ZnS auf die Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. (b) Entwicklung der Bindungsenergien von Substrat (Si 2p-Emissionslinie) sowie der aufwachsenden ZnS-Schicht (S 2p- und Zn 3d-Emissionslinie) der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ )), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS in ML.

kann, als es für das gitterfehlangepasste System Si(111):GaSe/ZnSe ( $\epsilon \approx 4.4\%$ ) der Fall ist. Abbildung 7.10 auf Seite 102 stellt die Struktur der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe schematisch dar. Diese Struktur kann (nach Austausch der Selen- durch Schwefel-Atome in der aufwachsenden Schicht) aufgrund der zuvor genannten Argumente demnach auch für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS angenommen werden.

### Elektronische Eigenschaften der Grenzflächen

Die Abbildungen 7.14 (b) und 7.15 (b) zeigen den Verlauf der Bindungsenergien der aufgezeichneten Photoemissionslinien von Substrat (Si 2p) und aufwachsender Schicht (Zn 3d und S 2p) der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS für die jeweilige Substrattemperatur in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ ), siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an ZnS. Da keine Reaktion an der Grenzfläche beobachtet wird, müssen die Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen des Si(111):GaSe-Substrates auch hier alleine darauf zurückzuführen sein, dass ein Ladungstransfer von der Grenzfläche in das Substrat stattfindet. Die Substratmissionen zeigen für geringe Bedeckungen an ZnS zunächst eine leichte Verschiebung zu größeren Energien. Dies entspricht einer Bandverbiegung an der Oberfläche und kann aufgrund der starken Tendenz zur Inselbildung sowie des Wachstums der ZnS-Schicht beginnend mit einer Lage von Zink-Atomen, auf einen leichten Zink-Überschuss an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Dieser reduziert sich mit zunehmender Abscheidung von ZnS, sodass die Bandverbiegung wieder abnimmt. Die Emissionen der aufwachsenden Schicht verschieben sich auch hier parallel bis zur fast vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit ZnS kontinuierlich zu kleineren Energien. Es treten jedoch für hohe Bedeckungen ebenfalls Verschiebungen dieser Emissionslinien zurück zu höheren Energien auf, die auf eine durch den Photoemissionsprozess induzierte Aufladung der aufwachsenden ZnS-Inseln zurückzuführen sind.



**Abbildung 7.16:** Oberflächen-Energie-Diagramm der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS nach der Abscheidung von ZnS bei einer Substrattemperatur von  $T = 150^\circ\text{C}$ .

ZnSe(111)-Fläche  $\epsilon \approx 2.4\%$  beträgt. Für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnSe kann jedoch auch hier die Gitterfehlangepassung von ZnSe(111) zu Silizium(111) angenommen werden.

Die Bandanpassung für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS wird im Folgenden ausschließlich für die Substrattemperatur von 150°C diskutiert, da für diese Temperatur auch das Referenzexperiment für die Si(111)7 × 7-Oberfläche vorliegt. Die Valenzbanddiskontinuität für die Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS ergibt sich zu  $\Delta E_{VB} = 1.35 \pm 0.1$  eV (siehe Abbildung 7.14 (b)) und die aufgrund der Energielücken (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 46) mit Gleichung 3.4 auf Seite 32 berechnete Leitungsbanddiskontinuität zu  $\Delta E_{LB} = 1.23$  eV. Der Dipolsprung an der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS wird unter der Annahme der Ionisationspotentiale von  $I_P(\text{Si}(111) : \text{GaSe}) = 5.53$  eV (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70) und  $I_P(\text{ZnS}) = 7.50$  eV [146] mit  $\delta = 0.62$  eV abgeschätzt. Dieser beinhaltet jedoch nicht den schon im Ionisationspotential für der Si(111):GaSe-Oberfläche enthalten Oberflächendipol von  $\delta = 0.45$  eV (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70). Abbildung 7.16 zeigt die Bandanpassung der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS in Form eines Oberflächen-Energie-Diagramms.

### 7.3.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/ZnS und Si(111)7 × 7/ZnS

Analog zu der Abscheidung von ZnSe wird auch das Wachstum von ZnS auf der Silizium (111)-Oberfläche durch die GaSe van der Waals-Terminierung entscheidend beeinflusst und die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche unterscheiden sich ebenfalls nicht wesentlich von denen der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnS (siehe Kapitel 7.1.2). Wie schon aufgrund der Ergebnisse zum ZnSe zu erwarten, ist die mit GaSe terminierte Silizium (111)-Oberfläche auch gegenüber der Abscheidung von ZnS stabil und die für die Abscheidung von ZnS auf die Si(111)7 × 7-Oberfläche beobachtete SiS<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase wird nicht gebildet.

Die Morphologie der aufwachsenden ZnS-Schicht variiert aufgrund der unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der beiden Substratoberflächen stark. Die inerten Eigenschaften der van der Waals-Oberfläche und die nur geringen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht verursachen für die Si(111):GaSe-Oberfläche ein stark inselförmiges Wachstum. Aufgrund der hohen Reaktivität der Si(111)7 × 7-Oberfläche gegenüber dem Schwefel und der damit verbundenen flächendeckenden Keimbildung findet hier ein lagenartiges Wachstum von ZnS statt. Für die Si(111)7 × 7-Oberfläche kann unter diesen Bedingungen daher ein Haftkoeffizient für ZnS von  $\sim 1$  angenommen werden, wohingegen der Haftkoeffizient von ZnSe auf der Si(111):GaSe-Oberfläche um einen Faktor von  $\sim 5$  geringer ist.

Die Oberflächenpotentiale der Grenzflächen werden auch hier nur geringfügig von den unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der verwendeten Substratoberflächen beeinflusst. Der aufgrund der Polarität der Si-S-Bindungen der SiS<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase an der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnS eingebrachte Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.60$  eV (dies entspricht ungefähr der Hälfte des gesamten Grenzflächendipols von  $\delta \sim 1.21$  eV) ist aufgrund des Ausbleibens einer Reaktion an der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS nicht vorhanden. Hier reduziert sich der Grenzflächendipol auf  $\delta \sim 0.62$  eV, entspricht also sehr genau der Differenz von Oberflächendipol und Grenzflächendipol der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe. Der Grenzflächendipol ist demnach auch hier für beide Grenzflächen letztlich identisch. Da für die Si(111):GaSe-Oberfläche auch ein Oberflächendipol existiert ( $\delta \sim 0.45$  eV), wird für die Bandanpassung zwischen dem Silizium-Substrat und der ZnS-Schicht nach dem Einbringen der GaSe van der Waals-Terminierung nur eine geringfügige Modifikation beobachtet. Die Valenzbanddiskontinuität der Grenzfläche Si(111):GaSe/ZnS nimmt gegenüber der Grenzfläche Si(111)7 × 7/ZnSe um einen Betrag von  $\sim 0.15$  eV zu. Diese Differenz entspricht genau der Differenz des Oberflächendipols von Si-S zu Si-Ga-Se.

## 7.4 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/CdS

### 7.4.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d-, (d) S 2p und (e) Cd 4d-Rumpfniveaus sowie (f) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von CdS auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Hier zeigen die Emissionen des Si(111):GaSe Substrates die für diese Oberfläche charakteristische Form sehr scharfer Linien und deren Bindungsenergien von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.13 \text{ eV}$ ,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.33 \text{ eV}$  und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.52 \text{ eV}$  bestätigen die Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche in Flachbandsituation. Die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche beträgt  $E_F - E_{VB} = 0.28 \text{ eV}$ .

Die Intensitäten der Emissionslinien des Si(111):GaSe-Substrates (Si 2p, Ga 3d und Se 3d) nehmen mit der Abscheidung von CdS zunächst nur langsam aber kontinuierlich ab (siehe Abbildung 7.17 (a)-(c)). Erst für eine Bedeckung von  $\sim 5 \text{ ML}$  ist die Oberfläche nahezu geschlossen mit CdS bedeckt. Dies deutet auch hier auf ein Wachstum von CdS in Form von Inseln hin. Die Emissionslinien des Substrates verschieben sich mit zunehmender Bedeckung parallel und kontinuierlich um  $\sim 0.44 \text{ eV}$  zu höheren Energien. Da sich auch hier in keiner der Substratmissionen eine zusätzliche energetisch verschobene Komponente oder eine Veränderung von Form oder Breite der Emissionslinie zeigt, kann eine Reaktion an der Grenzfläche ebenfalls ausgeschlossen werden. Die beobachteten Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen des Substrates sind daher alleine auf einen Ladungstransfer zwischen aufwachsender Schicht und Substrat über die Grenzfläche zurückzuführen.

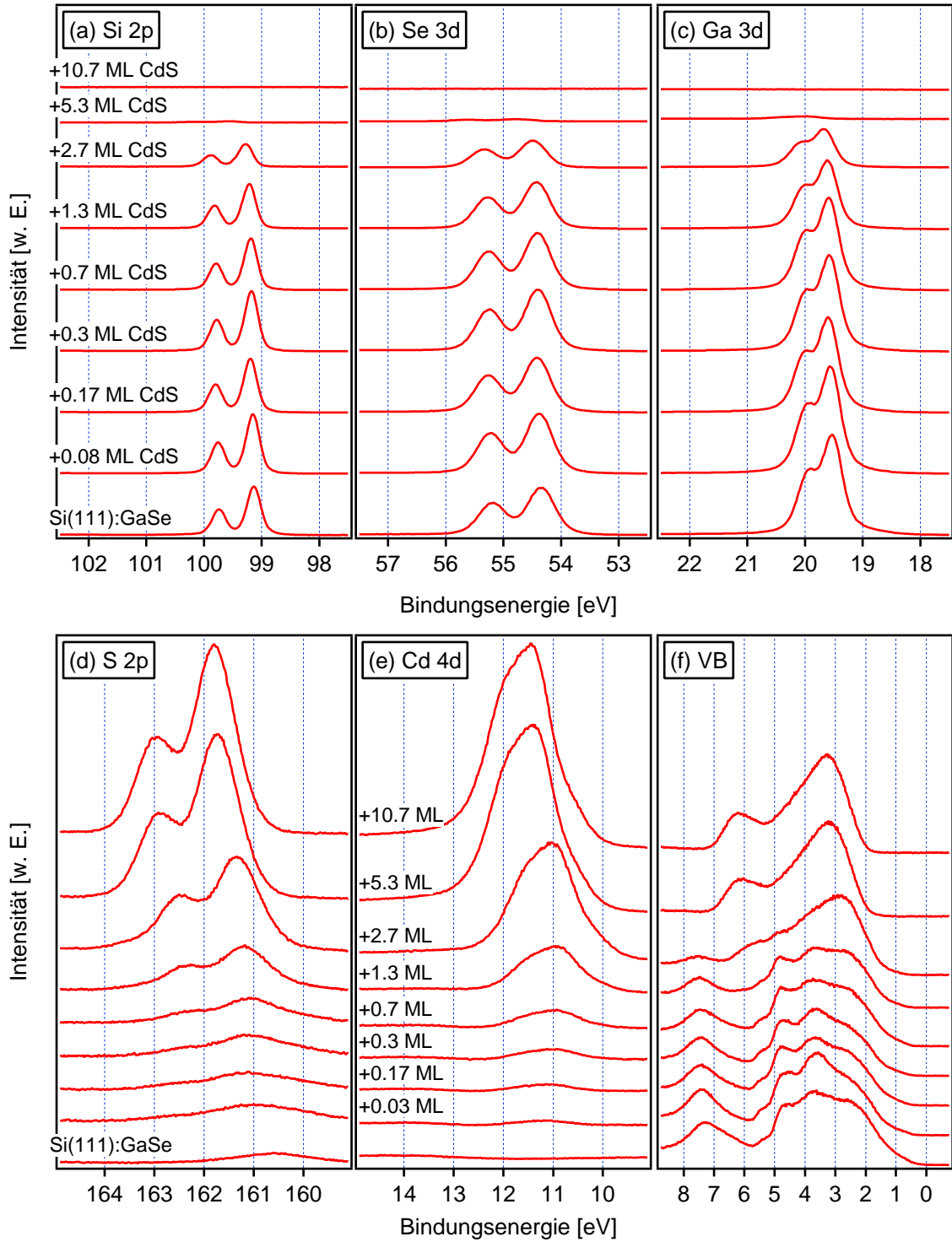
Die Intensitäten der Emissionen der aufwachsenden Schicht (Cd 4d und S 2p) entwickeln sich parallel, nehmen aber nur langsam zu (siehe Abbildung 7.17 (d) und (e)). Auch hier muss für die Auswertung der Spektren bei geringen Bedeckungen an CdS die S 2p-Emission von der diese Linie überlagernden Se 3p-Emission des Substrates bei einer Energie von  $E_B \approx 160.5 \text{ eV}$  getrennt werden. Dies hat zur Folge, dass die Bestimmung der Bindungsenergien für die S 2p-Emission zu Beginn mit einem etwas größeren Fehler behaftet ist. Auf die Bestimmung der Intensitäten ist auch hier aufgrund des zu großen Fehlers verzichtet worden. Die Emissionen der aufwachsenden CdS-Schicht verschieben sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich um  $\sim 0.30 \text{ eV}$  zu kleineren Energien, wobei auch hier für höhere Bedeckungen ( $> 2 \text{ ML}$ ) die Linien wieder eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung zeigen. Auch die Emissionen des Valenzbandes zeigen mit zunehmender Abscheidung von CdS eine nur langsame Abschwächung der auf das Substrat zurückzuführenden Emissionen bei einer Energie von  $\sim 5 \text{ eV}$  bzw.  $\sim 7.5 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 7.17 (f)). In gleichem Maße wie die Intensitäten der Substratmissionen langsam abnehmen, gewinnen die Emissionen der aufwachsenden CdS-Schicht bei einer Energie von  $\sim 3.5 \text{ eV}$  bzw.  $\sim 6.5 \text{ eV}$  nur langsam an Intensität. Erst ab einer Bedeckung von  $\sim 2.7 \text{ ML}$  dominieren diese in den Spektren und es wird ein für CdS charakteristisches Spektrum aufgezeichnet. Aufgrund des Ausbleibens einer Reaktion an der Grenzfläche stellen die für niedrigere Bedeckungen vorhandenen Spektren hier ebenfalls eine reine Überlagerung der Emissionen von Substrat und Schicht dar.

### 7.4.2 Diskussion

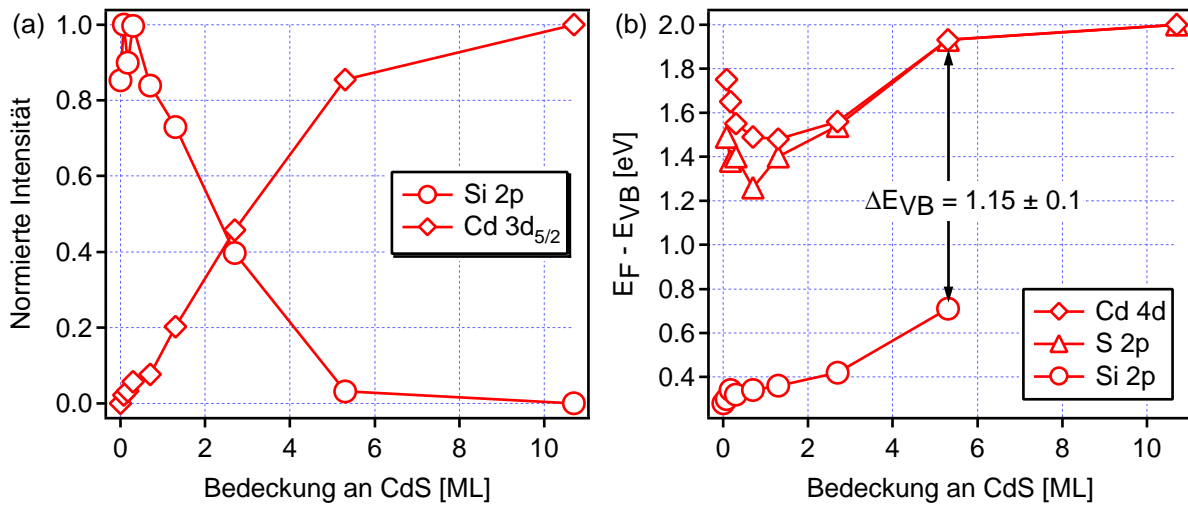
#### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Wie aufgrund der Ergebnisse zur Abscheidung von ZnSe und ZnS zu erwarten, ist die van der Waals-terminierte Si(111):GaSe-Oberfläche auch gegenüber der Abscheidung von CdS stabil.





**Abbildung 7.17:** Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d-, (d) S 2p und (e) Cd 4d-Rumpfniveaus sowie (f) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von CdS auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert.



**Abbildung 7.18:** (a) Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p- und Cd 3d<sub>5/2</sub>-Photoemissionslinien aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an CdS in ML nach der Abscheidung von CdS auf die Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Cd 4d<sub>5/2</sub>-Emission erfolgt mit einer Energie von  $h\nu = 483$  eV, sodass für beide Linien die detektierten Elektronen die gleiche kinetische Energie, also die gleiche Austrittstiefe besitzen. (b) Entwicklung der Bindungsenergien von Substrat (Si 2p-Emissionslinie) sowie der aufwachsenden CdS-Schicht (S 2p- und Cd 4d-Emissionslinie) der Grenzfläche Si(111):GaSe/CdS in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ )), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an CdS in ML.

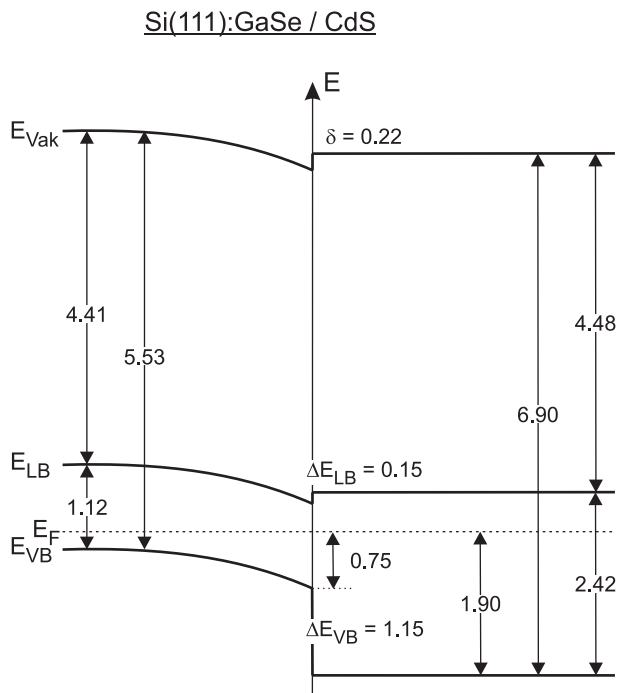
Auch hier ist in keiner der aufgezeichneten Photoemissionslinien ein Anzeichen für eine Reaktion zwischen dem Substrat und der aufwachsenden Schicht zu erkennen. Abbildung 7.18 (a) zeigt den Verlauf der normierten Intensitäten der Photoemissionslinien von Substrat (Si 2p) und aufwachsender Schicht (Cd 4d<sub>5/2</sub>), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an CdS nach der Abscheidung von CdS auf die Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Anregung der Cd 4d<sub>5/2</sub>-Emission erfolgt mit einer Energie von  $h\nu = 483$  eV, sodass für beide Linien die detektierten Elektronen die gleiche kinetische Energie, also die gleiche Austrittstiefe besitzen. Bis zur nahezu vollständigen Bedeckung ( $\sim 5$  ML) der Substratoberfläche ist ein linearer Anstieg (bzw. Abfall) der Intensitäten der aufwachsenden Schicht (bzw. Substrat) zu erkennen. Dieses Verhalten belegt die zuvor geäußerte Vermutung des Wachstums von CdS in Form von Inseln.

Analog zu dem Wachstumsverhalten von ZnSe und ZnS auf der van der Waals-terminierten Si(111):GaSe-Oberfläche ist auch hier aufgrund der nur schwachen Wechselwirkungen zwischen der aufwachsenden CdS-Schicht und dem Substrat ein inselförmiges Wachstum von CdS zu beobachten. Allerdings ist hier aufgrund der geringeren Substrattemperatur (Raumtemperatur) nicht mit einem orientierten Wachstum von CdS zu rechnen. Löher *et al.* haben für die Abscheidung von CdS auf verschiedenen einkristallinen van der Waals-Oberflächen (WSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>) die Bildung kristalliner Keime erst beobachtet, nachdem ein auf eine abgekühlte Probe ( $-100^\circ\text{C}$ ) abgeschiedener CdS-Film einem Tempersschritt bei  $100^\circ\text{C}$  unterzogen wurde [44, 45]. Nur mit dieser Vorgehensweise wird die Nukleation und das epitaktische Wachstum von CdS erreicht, da der Haftkoeffizient von CdS auf den van der Waals-Oberflächen bei Raumtemperatur nahezu null ist. Für die Abscheidung von CdS auf die Si(111):GaSe van der Waals-Oberfläche bei Raumtemperatur ist dagegen eine vergleichsweise gute Haftung zu beobachten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die für die Photoemissionsexperimente verwendeten Silizium-Wafer eine relativ große Fehlorientierung von  $\sim 10^\circ$  besitzen, sodass hier die Nukleation auf der Ober-

fläche aufgrund der hohen Stufendichte erleichtert wird. Ein epitaktisches Wachstum von CdS kann jedoch unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden, sodass keine Aussagen über eine Orientierung oder Form der sich mit der Abscheidung bildenden CdS-Inseln getroffen werden kann. Auch die Kristallstruktur des CdS-Films bleibt unklar. In Anlehnung an die Experimente zur Abscheidung von ZnSe und ZnS könnte die Annahme getroffen werden, dass CdS auch hier in der kubischen Zinkblende-Kristallstruktur aufwächst. Andererseits haben Löher *et al.* in ihren Experimenten bei erhöhten Substrattemperaturen das Wachstum von CdS in der hexagonalen Wurzit-Kristallstruktur beobachtet [44, 45]. Unabhängig von der Kristallstruktur kann jedoch auch hier aus energetischen Gründen davon ausgegangen werden, dass die Grundflächen der aufwachsenden CdS-Inseln von einer Lage von Cadmium-Atomen gebildet werden, die parallel zum Si(111):GaSe-Substrate angeordnet sind und mit den freien Elektronenpaaren der Selen-Atome der Substrat-Oberfläche wechselwirken. Die Oberfläche der aufwachsende CdS-Schicht ist demnach Anionen-terminiert (Schwefel).

### Elektronische Eigenschaften der Grenzflächen

Der Verlauf der Bindungsenergien der aufgezeichneten Photoemissionslinien von Substrat (Si 2p) und aufwachsender Schicht (Cd 4d und S 2p) der Grenzfläche Si(111):GaSe/CdS in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der entsprechenden Materialkonstanten ( $E_B^{VB}$ ), siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an CdS, ist in Abbildung 7.18 (b) dargestellt. Da mit der Abscheidung von CdS keine Reaktion an der Grenzfläche beobachtet wird, müssen auch hier die Verschiebungen der Rumpfniveau-Emissionen des Si(111):GaSe-Substrates alleine darauf zurückzuführen sein, dass ein Ladungstransfer von der Grenzfläche in das Substrat stattfindet. Die Substratemissionen (Si 2p, Se 3d und Ga 3d) zeigen für geringe Bedeckungen an CdS zunächst eine leichte, für höhere Bedeckungen dann eine größere Verschiebung zu höheren Energien. Dies entspricht einer Bandverbiegung an der Oberfläche des Si(111):GaSe-Substrates. Die Emissionen der aufwachsenden Schicht (Cd 4d und S 2p) verschieben sich dagegen für niedrige Bedeckungen zunächst parallel zu kleineren Energien,



**Abbildung 7.19:** Oberflächen-Energie-Diagramm der Grenzfläche Si(111):GaSe/CdS nach der Abscheidung von CdS bei Raumtemperatur.

zeigen für Bedeckungen größer  $\sim 1.3\text{ML}$  jedoch einen entgegengesetzten Verlauf und folgen der aufgrund der Bandverbiegung an der Oberfläche induzierten Verschiebung der Substrat-Emissionen.

Die Valenzbanddiskontinuität beträgt für die Grenzfläche  $\text{Si}(111):\text{GaSe}/\text{CdS}$   $\Delta E_{VB} = 1.15 \pm 0.1\text{eV}$ . (siehe Abbildung 7.18 (b)). Unter Verwendung der Energielücken (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 46) berechnet sich mit Gleichung 3.4 auf Seite 32 eine Leitungsbanddiskontinuität von  $\Delta E_{LB} = 0.15\text{eV}$ . Der Dipolsprung an der Grenzfläche wird unter der Annahme der Ionisationspotentiale von  $I_P(\text{Si}(111) : \text{GaSe}) = 5.53\text{eV}$  (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70) und  $I_P(\text{CdS}) = 6.90\text{eV}$  [146] auf  $\delta = 0.22\text{eV}$  abgeschätzt, beinhaltet jedoch nicht den aufgrund der Struktur der  $\text{Si}(111):\text{GaSe}$ -Oberfläche vorhandenen Oberflächendipol von  $\delta = 0.45\text{eV}$  (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70). Abbildung 7.19 zeigt die Bandanpassung der Grenzfläche  $\text{Si}(111):\text{GaSe}/\text{CdS}$  in Form eines Oberflächen-Energie-Diagramms.

### 7.4.3 Vergleich der Grenzflächen $\text{Si}(111):\text{GaSe}/\text{CdS}$ und $\text{Si}(111)7 \times 7/\text{CdS}$

Auch das Wachstum von CdS bei Raumtemperatur auf der Silizium (111)-Oberfläche wird durch die GaSe van der Waals-Terminierung entscheidend beeinflusst. Die mit GaSe terminierte Silizium (111)-Oberfläche ist gegenüber der Abscheidung von CdS stabil, sodass hier die bei der Abscheidung von CdS auf die  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche auftretende Grenzflächenreaktion nicht stattfindet [190] und die Bildung einer  $\text{SiS}_x$ -artigen Grenzflächenphase ausbleibt (siehe Kapitel 7.1.3). Die Morphologie der aufwachsenden CdS-Schicht unterscheidet sich für die beiden verwendeten Substrate. Die inerten Eigenschaften der van der Waals-Oberfläche und die nur geringen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht führen auf der  $\text{Si}(111):\text{GaSe}$ -Oberfläche zu einem stark inselförmigem Wachstum. Im Gegensatz dazu findet auf der  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche ein lagenartiges Wachstum von CdS statt [190]. Dies ist auf die hohe Reaktivität der Oberfläche gegenüber dem Schwefel und der damit verbundenen flächendeckenden Keimbildung zurückzuführen.

Eine klare Aussage über den Einfluss der GaSe van der Waals-Terminierung auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche kann jedoch an dieser Stelle nicht getroffen werden, da hierzu kein eigenes Referenzexperiment für die  $\text{Si}(111)7 \times 7$ -Oberfläche vorliegt und aus der Literatur keine verlässlichen Angaben hierzu entnommen werden können (siehe Kapitel 7.1.3). Doch aufgrund der Ergebnisse zur Abscheidung von ZnSe und ZnS kann die Annahme getroffen werden, dass auch im Fall der Abscheidung von CdS die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der verwendeten Substratoberflächen die Oberflächenpotentiale bei der Grenzflächenbildung nur geringfügig beeinflussen. Nach der für die Grenzfläche  $\text{Si}(111)7 \times 7/\text{CdS}$  zu erwartenden Grenzflächenreaktion ist es sehr wahrscheinlich, dass aufgrund der Polarität der Si-S-Bindungen der sich bildenden  $\text{SiS}_x$ -artigen Grenzflächenphase auch hier ein Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.60\text{eV}$  in die Grenzfläche eingebracht wird [92]. Unter der Annahme, dass für das CdS der Grenzflächendipol für beide Grenzflächen identisch ist und ein Oberflächendipol für die  $\text{Si}(111):\text{GaSe}$ -Oberfläche von  $\delta 0.45\text{eV}$  existiert, ist hier ebenfalls nur eine geringfügige Modifikation der Bandanpassung zwischen dem Silizium-Substrat und der CdS-Schicht nach dem Einbringen der GaSe van der Waals-Terminierung zu erwarten. Die Differenz in den Valenzbanddiskontinuitäten sollte dann auch hier genau der Differenz des Oberflächendipols von Si-S zu Si-Ga-Se entsprechen ( $\sim 0.15\text{eV}$ ). Mit Hilfe dieser Annahmen ergibt sich für die Grenzfläche  $\text{Si}(111)7 \times 7/\text{CdS}$  eine hypothetische Valenzbanddiskontinuität von  $\Delta E_{VB} = 1.0\text{eV}$  und entsprechend eine Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta E_{LB} = 0.30\text{eV}$  sowie ein Grenzflächendipol von  $\delta \sim 0.82\text{eV}$ . Dieser Wert für die Valenzbanddiskontinuität weicht um  $\sim 0.55\text{eV}$  von dem in

der Literatur angegebenen Wert ab [188–190]. Da die zuvor getroffenen Annahmen aufgrund der eigenen experimentellen Ergebnisse zur Abscheidung von ZnSe und ZnS als relativ gesichert betrachtet werden können, verdeutlicht diese starke Abweichung in den Valenzbanddiskontinuitäten den zuvor diskutierten Zweifel an den in der Literatur angegebenen Werten.

## 7.5 Beurteilung der Grenzflächenbildung mit II-VI-Verbindungshalbleitern

### Die Morphologie der Grenzflächen

Die Grenzflächen der II-VI-Verbindungshalbleiter mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche werden durch eine Grenzflächenreaktion zwischen dem Anion des Verbindungshalbleiters (Se oder S) mit der Substrat-Oberfläche bestimmt. Diese führt zu der Bildung einer SiSe(S)<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase, in der die Selen- (Schwefel)-Atome zum überwiegenden Teil in “on-top“-Positionen in die (111)-Oberfläche des Silizium-Substrat eingebaut werden. Der verbleibende Teil der Oberfläche ist von adsorbierten Selen- (Schwefel)-Atomen in Brücken-Position in unterschiedlicher Orientierung zum Substrat bedeckt, sodass die SiSe(S)<sub>x</sub>-artige Grenzflächenphase keine weitreichende Ordnung aufweist. Die Bildung der SiSe(S)<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase hat einen Ladungstransfer vom Silizium zu den Selen- (Schwefel)-Atomen zur Folge und führt zu der Bildung eines Si-Se(S)-Oberflächendipols. Aufgrund der nahezu identischen Elektronegativitäten von Selen und Schwefel kann angenommen werden, dass dieser in beiden Fällen gleich groß ist und der damit verbundene Potentialsprung  $\delta \sim 0.60 \text{ eV}$  beträgt. Aufgrund der ungeordneten Struktur der SiSe(S)<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase liegt für diese Oberfläche sehr wahrscheinlich eine hohe Defektdichte vor und unterbindet einen verlustfreien Transport von Ladungsträgern über die Grenzfläche. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass die Pinning-Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche des Silizium-Substrates auch nach der Bildung der SiSe(S)<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase nahezu unverändert erhalten bleibt. Das Wachstum der II-VI-Verbindungshalbleiter-Schichten auf der unstrukturierten Grenzflächenphase kann als lagenförmig (Frank van der Merwe-Modus) beschrieben werden.

Im Gegensatz dazu ist für die Grenzflächenbildung der II-VI-Verbindungshalbleiter mit der Si(111):GaSe-Oberfläche keine Grenzflächenreaktion zu beobachten. Die van der Waals-Terminierung der Oberfläche bleibt ungestört erhalten. Aufgrund der inerten Eigenschaften der van der Waals-Oberfläche des Si(111):GaSe-Substrates existieren hier nur schwache Wechselwirkungen zwischen Substrat und aufwachsender Schicht. Bei erhöhten Substrattemperaturen (150°C) findet ein epitaktisches Wachstums der II-VI-Verbindungshalbleiter (ZnSe und ZnS) in Form dreieckiger Pyramiden statt. Im Gegensatz zu der Grenzflächenbildung mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche existiert hier keine reaktive Grenzflächenphase, sodass ein ungestörter Ladungsträgertransport über die Grenzfläche möglich ist. Für die bei Raumtemperatur präparierten Grenzflächen der II-VI-Verbindungshalbleiter (ZnS und CdS) mit der Si(111):GaSe-Oberfläche muss jedoch angenommen werden, dass hier entsprechend den Erfahrungen aus der Literatur kein epitaktisches Wachstum der Schichten stattfindet. Doch auch hier tritt ein inselförmiges Wachstum (Volmer-Weber-Modus) auf.

### Die Bandanpassungen der Grenzflächen

Die Banddiskontinuitäten,  $\Delta E_{VB}$  und daraus abgeleitet  $\Delta E_{LB}$ , und die Grenzflächendipolpotentiale  $\delta$ , der in dieser Arbeit charakterisierten Silizium/Halbleiter-Grenzflächen der II-VI-Verbindungshalbleiter mit den jeweiligen Substraten, der Si(111)7 × 7-Oberfläche und der van der Waals-terminierten Si(111):GaSe-Oberfläche sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die Ban-

**Tabelle 7.1:** Zusammenfassung der Banddiskontinuitäten,  $\Delta E_{VB}$  und daraus abgeleitet  $\Delta E_{LB}$ , und der Grenzflächendipolpotentiale  $\delta$ , der in dieser Arbeit charakterisierten Silizium/Halbleiter-Grenzflächen der II-VI-Verbindungshalbleiter mit den jeweiligen Substraten. Alle Werte sind in eV angegeben.

	$\Delta E_{VB}$	$\Delta E_{LB}$	$\delta$		$\Delta E_{VB}$	$\Delta E_{LB}$	$\delta$
Si(111)7 $\times$ 7/ZnSe <sup>a</sup>	0.55	1.03	0.96	Si(111):GaSe/ZnSe <sup>d</sup>	0.65	0.93	0.42
Si(111)7 $\times$ 7/ZnS <sup>b</sup>	1.20	1.38	1.21	Si(111):GaSe/ZnS <sup>e</sup>	1.35	1.23	0.62
Si(111)7 $\times$ 7/CdS <sup>c</sup>	1.00	0.30	0.82	Si(111):GaSe/CdS <sup>f</sup>	1.15	0.15	0.22

<sup>a</sup> Siehe Kapitel 7.1.1. <sup>b</sup> Siehe Kapitel 7.1.2.<sup>c</sup> Abgeschätzt entsprechend der Ergebnisse zu den anderen Grenzfläche, siehe Kapitel 7.4.3.<sup>d</sup> Siehe Kapitel 7.2. <sup>e</sup> Siehe Kapitel 7.3. <sup>f</sup> Siehe Kapitel 7.4.

danpassung aller Grenzflächen wird maßgeblich durch den Grenzflächendipol  $\delta$  bestimmt, der sich bei Kontaktbildung ausbildet. Der insgesamt vorhandene Grenzflächendipol  $\delta$  erscheint für die Grenzflächenbildung des jeweiligen Verbindungshalbleiters mit dem Si(111)7  $\times$  7-Substrat in allen Fällen wesentlich größer, als es bei der Kontaktbildung mit der GaSe van der Waals-terminierten Silizium-Oberfläche der Fall ist. Unter Berücksichtigung des nach der Grenzflächenreaktion bei der Kontaktbildung mit der Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche, aufgrund der hier vorhandenen SiSe(S)<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase, zusätzlichen eingebrachten Oberflächendipols an der Grenzfläche von  $\delta \sim 0.60$  eV, reduziert sich der Grenzflächendipol jedoch in allen Fällen nahezu genau auf den gleichen Wert, wie er für die Grenzflächenbildung mit der nicht reaktiven Si(111):GaSe-Oberfläche beobachtet wird. Der Grenzflächendipol ist also letztlich für beide verwendeten Substrat-Oberflächen nahezu identisch. Die nur geringe Variation der experimentell bestimmten Barrierenhöhen der jeweiligen Systeme ist auf den fast identischen Dipolsprung an der Oberfläche der jeweiligen Substrate zurückzuführen. Da für das Si(111):GaSe-Substrat ein Dipolsprung an der Oberfläche von  $\delta \sim 0.45$  eV vorliegt, der fast genau dem Dipolsprung der SiSe(S)<sub>x</sub>-artigen Grenzflächenphase entspricht, werden für beide Substrate sehr ähnliche elektronische Eigenschaften beobachtet. Die geringe Differenz in den Barrierenhöhen der beiden Substrate entspricht genau der Differenz der entsprechenden Dipolpotentiale der verwendeten Oberflächen.

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Größen mit dem Anderson-Modell ist nicht sinnvoll, da hier ein Dipolsprung an der Grenzfläche nicht berücksichtigt wird (siehe Kapitel 3.3.2). Für den Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen könnte aber das von Tersoff entwickelte Modell der Grenzflächenbildung unter Anpassung der Ladungsneutralitätsniveaus herangezogen werden (siehe Kapitel 3.3.3). Voraussetzung hierfür ist eine Kenntnis der entsprechenden Werte für das Ladungsneutralitätsniveau ("branch point energy"  $E_{bp} - E_{VB}$ ) der verwendeten Materialien, die der Literatur entnommen werden können [191, 192] (siehe Tabelle 7.2). Allerdings ist das Ladungsneutralitätsniveau der Si(111):GaSe-Oberfläche bisher nicht bekannt und kann auch nicht sinnvoll abgeschätzt werden <sup>10</sup>. Daher ist ein Vergleich der expe-

<sup>10</sup>In einer einfachen Näherung könnte angenommen werden, dass für die Si(111):GaSe Oberfläche das Ladungsneutralitätsniveau im GaSe ungefähr den gleichen Abstand vom Valenzbandmaximum besitzt, wie es für einen GaSe-Einkristall (hier gilt  $E_{bp} - E_{VB} \sim 0.55$  eV) der Fall ist. Da für die Si(111):GaSe-Oberfläche eine unpolare Si-Ga-Bindung vorliegt (siehe Kapitel 5.4) und auch die Ga-Ga-Bindung im GaSe-Einkristall unpolar ist, erscheint diese Annahme gerechtfertigt. Unter der Annahme, dass die Energiedifferenz zwischen dem Se 3d<sub>5/2</sub>-Rumpfniveau und dem Valenzbandmaximum für GaSe  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) - E_{VB} = 53.77 \pm 0.10$  eV beträgt (dieser Wert resultiert aus der Auswertung eigener Photoemissionsdaten eines GaSe-Einkristall), ergibt sich für eine ideal passivierte Si(111):GaSe-Oberfläche (hier gilt demnach  $\Delta E_{VB} = 0.56 \pm 0.10$  eV) ein Ladungsneutralitätsniveau, das genau dem Valenzbandmaximum des Silizium-Substrates entspricht. Dies erscheint jedoch eher unwahrscheinlich.

**Tabelle 7.2:** Zusammenfassung der entsprechenden Werte für das Ladungsneutralitätsniveau (“branch point energy“  $E_{bp} - E_{VB}$ ), der in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter-Materialien [191, 192]. Alle Werte sind in eV angegeben.

“branch point energy“ $E_{bp} - E_{VB}$				
Silizium	Si(111):GaSe	ZnSe	ZnS	CdS
0.36	(0.0) <sup>a</sup>	1.70	2.22	1.65

<sup>a</sup> Siehe Fußnote <sup>10</sup> auf vorheriger Seite.

rimentellen Daten für die Grenzflächenbildung mit der Si(111):GaSe-Oberfläche nicht möglich. Auch eine Diskussion der Grenzflächenbildung mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche ist schwierig, da hier aufgrund der umfangreichen Grenzflächenreaktion die Voraussetzungen für die Anwendung des Modells nicht mehr erfüllt sind. Dennoch sind in Tabelle 7.3 die mit Hilfe der entsprechenden Ladungsneutralitätsniveaus nach dem Modell von Tersoff abgeschätzten Valenzbanddiskontinuitäten der in dieser Arbeit untersuchten Grenzflächen dargestellt. Für die Berechnung dieser Werte ist zur Vereinfachung angenommen worden, dass sich die Ladungsneutralitätsniveaus der beiden kontaktierten Materialien vollständig angleichen. Tabelle 7.3 zeigt, dass die experimentellen und die nach dem Modell von Tersoff berechneten theoretischen Werte stark voneinander abweichen. Die Werte für die Grenzflächenbildung mit der Si(111):GaSe-Oberfläche sind in Klammern gesetzt, da hier die angenommene Größe des Ladungsneutralitätsniveaus fragwürdig erscheint. Aufgrund dessen und aufgrund der bei der Grenzflächenbildung mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche auftretenden Grenzflächenreaktion, wird daher auf eine weitere Diskussion zu dieser Thematik verzichtet.

**Tabelle 7.3:** Vergleich der unter Verwendung der Ladungsneutralitätsniveaus nach dem Modell von Tersoff abgeschätzten Valenzbanddiskontinuitäten mit den experimentell bestimmten Größen, der in dieser Arbeit charakterisierten Silizium/Halbleiter-Grenzflächen unter Verwendung des jeweiligen Substrates. Alle Werte sind in eV angegeben.

Grenzfläche	$\Delta E_{VB}$ - experimentell	$\Delta E_{VB}$ - nach Tersoff	Differenz
Si(111)7 × 7/ZnSe	0.55	1.34	0.79
Si(111)7 × 7/ZnS	1.20	1.86	0.66
Si(111)7 × 7/CdS	1.00	1.29	0.29
Si(111):GaSe/ZnSe	0.65	(1.70)	(1.00)
Si(111):GaSe/ZnS	1.35	(2.22)	(0.87)
Si(111):GaSe/CdS	1.15	(1.65)	(0.50)





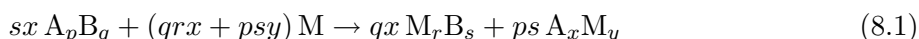
## 8 Grenzflächen von Metallen

Die Stabilität der Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber verschiedenen Metallen und der Einfluss der van der Waals-Terminierung auf die Eigenschaften von Silizium/Metall-Kontakten wird anhand der Abscheidung von Gold, Kupfer und Indium bei Raumtemperatur untersucht <sup>1</sup>. Die Charakterisierung der elektrischen und chemischen Eigenschaften der Grenzfläche wird hierbei jeweils im Vergleich zu der Grenzfläche mit der Si(111)7 × 7-Oberfläche diskutiert, die als Referenz dient <sup>2</sup>. Die Anregung der Photoelektronen-Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240\text{ eV}$ , also nicht mit der maximalen Oberflächenempfindlichkeit für die Si 2p-Emission. Grund hierfür ist, dass bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 140\text{ eV}$  der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des Au 4f- und des In 4d-Rumpfniveaus ein Minimum besitzt [181] und somit die Ausbeute an Photoelektronen sehr gering ist, wohingegen der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation bei einer Anregung mit  $h\nu = 240\text{ eV}$  um mehr als eine Größenordnung ansteigt und nahe am Maximum liegt.

### 8.1 Reaktivität von Metallen

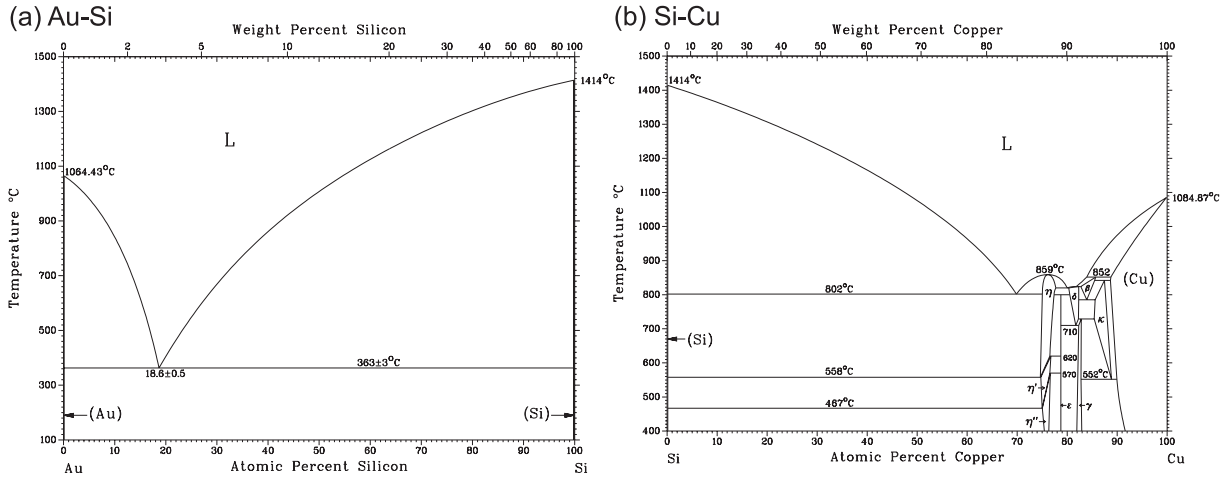
Die Reaktivität der abgeschiedenen Metalle gegenüber Silizium lässt sich aus den Silizium-Metall-Phasendiagrammen abschätzen. Für das System Si-Au (siehe Abbildung 8.1 (a)) ist die Bildung einer stabilen stöchiometrischen Phase oder eine bedeutende Löslichkeit von Gold im Silizium oder umgekehrt nicht bekannt. Für die Abscheidung von Gold auf die Silizium-Oberfläche wird in der Literatur dennoch von der Bildung einer Silizid-artigen Komponente berichtet [193–196] (siehe Kapitel 8.2.1). Im Gegensatz dazu sind für das System Si-Cu (siehe Abbildung 8.1 (b)) zahlreiche kupferreiche Mischphasen bekannt, von denen die stabilste stöchiometrische Phase  $\text{Cu}_3\text{Si}$  (häufig bezeichnet als  $\eta$ ) einen Anteil von ca. 75 Atom-% Kupfer aufweist. Zudem besitzt das Kupfer eine relativ hohe Löslichkeit an Silizium, die maximal 11.25 % und bei Raumtemperatur immer noch ca. 6 – 7 % beträgt. Für das System Si-In (hierfür ist das Phasendiagramm nicht dargestellt) ist keine stabile stöchiometrische Phase oder eine nennenswerte Löslichkeit der Elemente bekannt und auch von einer mit der Abscheidung von Indium induzierten Reaktion wird in der Literatur nicht berichtet.

Die Reaktivität von Metallen gegenüber Verbindungshalbleitern (u.a. GaSe) wurde von McGilp 1984 in einem thermodynamischen Modell erfasst [57]. Dieses Modell berücksichtigt (i) die Verbindungsbildung zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem Anion des Verbindungshalbleiters, (ii) die Legierungsbildung zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem Metall-Kation des Verbindungshalbleiters und (iii) die Lösung des Metall-Kations des Verbindungshalbleiters in dem abgeschiedenen Metall. Im Allgemeinen lässt sich die Reaktion zwischen dem abgeschiedenen Metall (M) und einem Verbindungshalbleiter ( $\text{A}_p\text{B}_q$ ) zu einer Verbindung ( $\text{M}_r\text{B}_s$ ) und einer stöchiometrischen intermetallischen Phase ( $\text{A}_x\text{M}_y$ ) in folgender Gleichung ausdrücken:



<sup>1</sup>Die Abscheideparameter der Metalle sind in Tabelle 4.3 auf Seite 45 zusammengefasst.

<sup>2</sup>Leider war die Anfertigung eines Referenzdatensatzes nur für zwei der drei verwendeten Metalle möglich, sodass für das System Si(111)/In keine eigenen Messungen vorliegen.



**Abbildung 8.1:** Darstellung der bekannten binären Phasendiagramme der Systeme (a) Si-Au und (b) Si-Cu [143].

Die Vorfaktoren bzw. Indizes ( $p, q, r, s, x$  und  $y$ ) stellen ganze Zahlen dar und gleichen die Massenbilanz der Reaktionsgleichung aus. Das Maß für die Reaktivität einer Kombination aus Metall und Verbindungshalbleiter ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$ , die sich aus der Bilanz der Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  der beteiligten Verbindungen, bzw. im Fall einer Lösung aus der Lösungsenthalpie  $\Delta H_{sol}$  des Metall-Kations des Verbindungshalbleiters im abgeschiedenen Metall ergibt <sup>3</sup>. Für die in Gleichung 8.1 dargestellte Reaktion beträgt die Reaktionsenthalpie normiert auf ein bei der Verbindungsbildung beteiligtes Metallatom (M):

$$\Delta H_R = \frac{1}{r} \Delta H_f^0(M_r B_s) + \frac{ps}{qrx} \Delta H_f^0(A_x M_y) - \frac{s}{qr} \Delta H_f^0(A_p B_q) \quad (8.2)$$

Für den Fall, dass an Stelle der Bildung einer intermetallischen Phase ( $A_x M_y$ ) das Metallkation (A) des Verbindungshalbleiters in überschüssig abgeschiedenem Metall (M) in Lösung geht (d.h.  $x \rightarrow 0$ ), muss der in Gleichung 8.2 enthaltene Term der Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase ( $\Delta H_f^0(A_x M_y)$ ) durch die entsprechende Lösungsenthalpie ( $\Delta H_{sol}(A; M)$ ) des Metall-Kations des Verbindungshalbleiters im abgeschiedenen Metall ersetzt werden. Ist jedoch die Legierungsbildung generell energetisch nicht von Vorteil (d.h.  $\Delta H_f^0(A_x M_y) > 0$  und  $\Delta H_{sol}(A; M) > 0$ ), können diese Terme vernachlässigt werden.

Der Bereich der theoretisch möglichen Bildungsenthalpien für die Legierungsbildung ist einerseits durch die unendliche Verdünnung und andererseits durch die Bildung einer equiatomaren stöchiometrischen Verbindung ( $x = y = 1$ ) beschränkt [197]. Für das hier verwendete System GaSe ( $p = q = 1$ ) ergibt sich für die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H_R^{(3)} = \frac{1}{r} \Delta H_f^0(M_r \text{Se}_s) + \frac{s}{r} \Delta H_f^0(\text{GaM}) - \frac{s}{r} \Delta H_f^0(\text{GaSe}) \quad (8.3)$$

$$\Delta H_R^{(4)} = \frac{1}{r} \Delta H_f^0(M_r \text{Se}_s) + \frac{s}{r} \Delta H_{sol}(\text{Ga}; \text{M}) - \frac{s}{r} \Delta H_f^0(\text{GaSe}) \quad (8.4)$$

<sup>3</sup>Die korrekte thermodynamische Bestimmung der Reaktionsenthalpie erfordert eigentlich die Gibbs'schen Freien Energien der an der Reaktion beteiligten Verbindungen. Dies ist jedoch eine schwer zugängliche Größe. Da der dort enthaltene Entropieterm für Festkörperreaktionen vernachlässigbar klein ist, können in guter Näherung die Bildungsenthalpien verwendet werden.

**Tabelle 8.1:** Zusammenfassung der entsprechenden Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  und den daraus berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta H_R$  für die Abscheidung der in dieser Arbeit verwendeten Metalle (M) auf eine GaSe-Oberfläche [57].

Metall / Selenide	$\Delta H_f^0(\text{M}_r\text{Se}_s)$ [eV/Mol]	$\Delta H_f^0(\text{GaM})$ [eV/Mol]	$\Delta H_{sol}(\text{Ga}; \text{M})$ [eV/Mol]	$\Delta H_R^{(3)}$ [eV/Atom]	$\Delta H_R^{(4)}$ [eV/Atom]
Ga / GaSe	$-1.65 \pm 0.13$	.....	.....	.....	.....
Au / AuSe	$-0.14 \pm 0.01$	$-0.46 \pm 0.09$	$-1.00 \pm 0.02$	$+1.00 \pm 0.01$	$+0.50 \pm 0.02$
Cu / Cu <sub>2</sub> Se	$-0.68 \pm 0.07$	$-0.21 \pm 0.04$	$-0.50 \pm 0.01$	$+0.38 \pm 0.07$	$+0.24 \pm 0.09$
In / InSe	$-1.20 \pm 0.01$	$+0.06 \pm 0.01$	$+0.10 \pm 0.02$	$+0.40 \pm 0.02$	$+0.40 \pm 0.02$

In Tabelle 8.1 sind die von McGilp [57] bestimmten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  der entsprechenden Verbindungen bzw. die Lösungsenthalpien  $\Delta H_{sol}(\text{Ga}; \text{M})$  und die daraus berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta H_R$  für die Abscheidung der in dieser Arbeit verwendeten Metalle auf eine GaSe-Oberfläche dargestellt. Obwohl auf der Si(111):GaSe-Oberfläche nur eine halbe Monolage eines GaSe-Einkristalls vorhanden ist, können die in Tabelle 8.1 gegebenen Werte für eine Abschätzung der Reaktivität der Grenzfläche gegenüber den abgeschiedenen Metallen herangezogen werden, da die Si(111):GaSe-Oberfläche eine perfekte van der Waals-Oberfläche bildet, deren Eigenschaften denen einer GaSe-Einkristall-Oberfläche nahezu identisch sind.

Aus Sicht der Thermodynamik sollte eine Reaktion an der Grenzfläche dann stattfinden, wenn die Reaktionsenthalpie kleiner als Null ist ( $\Delta H_R < 0 \text{ eV/Atom}$ ). Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass eine gewisse kritische Reaktionsenthalpie existiert, die größer als Null ist, bei deren Unterschreitung eine Reaktion an der Grenzfläche eintritt [198]<sup>4</sup>. Nach McGilp [57] beträgt diese kritische Reaktionsenthalpie für das System GaSe/Metall  $\Delta H_R \sim +0.4 \text{ eV/Atom}$ . Betrachtet man unter diesem Aspekt die in Tabelle 8.1 dargestellten Werte, ist nur für das System GaSe/Kupfer eine Reaktion an der Grenzfläche zu erwarten. Diese Tendenz wird verstärkt, wenn man davon ausgeht, dass das Metall-Kation (Ga) des Verbindungshalbleiters in dem abgeschiedenen Metall (M) in Lösung geht. Diese Annahme kann aus zwei Gründen getroffen werden: (i) Die Bildungsenthalpien für die Lösungsbildung sind um den Faktor zwei größer, sodass diese energetisch deutlich favorisiert ist. (ii) Das Metall-Kation liegt für die verwendete Si(111):GaSe-Oberfläche nur in begrenzter Anzahl vor, d.h. ein Gallium-Atom pro Silizium-Oberflächen-Atom ( $7.83 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ ). Somit ist das abgeschiedene Metall deutlich im Überschuss vorhanden. Für die Grenzfläche GaSe/Gold liegt die Reaktionsenthalpie nahe an der kritische Energie. Hier kann aufgrund der Fehler, die in das Modell eingehen, eine Reaktion an der Grenzfläche nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für die Grenzfläche GaSe/Indium ist jedoch sowohl die Bildungsenthalpie für die Legierungsbildung als auch für die Lösungsbildung größer als Null, sodass hier eine Reaktion energetisch sehr unwahrscheinlich erscheint.

Im Grunde gibt dieses von McGilp vorgeschlagene Modell lediglich an, wie viel Energie bei einer vollständigen Reaktion freigesetzt wird bzw. aufgewendet werden muss. Doch auch wenn

<sup>4</sup>Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei den thermodynamischen Modellen Daten verwendet werden, die sich auf die Eigenschaften des Volumen des Materials beziehen. Die speziellen Eigenheiten, wie sie bei einer Reaktion an der Oberfläche zusätzlich von Bedeutung sind, gehen nicht in die Berechnungen mit ein. So kann z.B. die freigesetzte Energie infolge der Adsorption der Metallatome auf der Oberfläche die Reaktivität einer Grenzfläche beeinflussen. Eine weitere Beschränkung des Modells ist, dass es ein System im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt und somit mögliche kinetische Effekte vernachlässigt werden. So haben z.B. die speziellen Bindungsverhältnisse an der Oberfläche häufig große Aktivierungsenergien für eine Reaktion an der Grenzfläche zur Folge oder die für den Materialtransport verantwortlichen thermisch aktivierten Diffusionsprozesse werden bei zu geringen Temperaturen gehemmt, sodass die Reaktion auf den Kontaktbereich beschränkt bleibt.

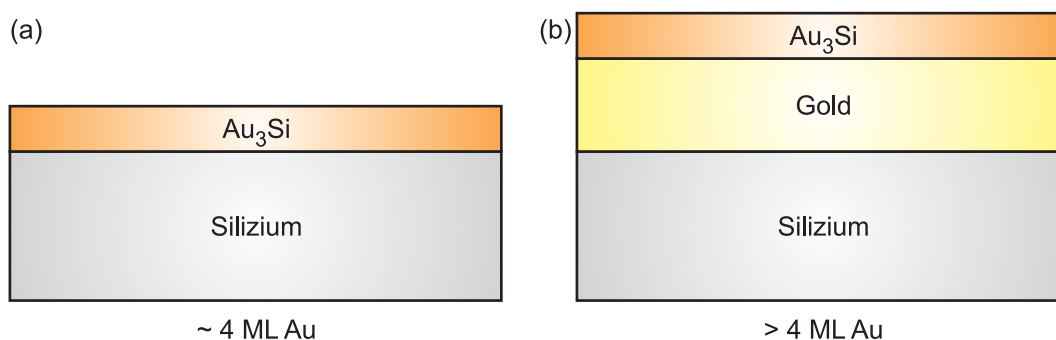
die Anwendung dieses Modells mit einigen Fehlern verbunden ist, werden die hiermit abgeschätzten Enthalpien im Allgemeinen akzeptiert, sodass sich hieraus durchaus verlässliche Tendenzen ableiten lassen.

## 8.2 Referenzen: Grenzflächen mit der Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche

### 8.2.1 Die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /Au

#### Literaturüberblick

Die Eigenschaften der Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /Au sind aus der Literatur bekannt und dort ausführlich beschrieben [193–196]. Obwohl Gold ein sehr stabiles und nicht reaktives Edelmetall ist, führt die Abscheidung von Gold auf die Silizium-Oberfläche (auch schon bei Raumtemperatur) unmittelbar zu einer Reaktion unter der Bildung eines Silizid-artigen Films, dessen Bildung auf der Substratoberfläche mit einer Bedeckung von  $\sim 4$  ML an Gold abgeschlossen ist. In diese Reaktion sind die ersten  $\sim 1 - 1.5$  ML des Silizium-Substrates involviert, wobei der Silizid-artige Film keine stöchiometrische Phase darstellt und die ungefähre Zusammensetzung Au:Si  $\sim 3:1$  besitzt. Mit der weiteren Erhöhung der Bedeckung wird diese Reaktion nicht fortgesetzt, sondern das Gold nukleiert unterhalb des Silizid-artigen Films an der Grenzfläche zum Substrat und führt nach der Abscheidung einer weiteren Monolage zum Ablösen dieses Films vom Substrat. Im Anschluss daran findet ein lagenartiges Wachstum von metallischem Gold in einer Art Sandwich-Struktur zwischen dem Substrat und dem Silizid-artigen Film auf der freien Oberfläche statt, wobei die Grenzfläche zwischen dem metallischen Gold und dem Silizium-Substrat als atomar scharf angesehen wird [193–195]. Abbildung 8.2 stellt die Struktur dieser Grenzfläche für eine Bedeckungen von  $\sim 4$  ML an Gold (a) und für höhere Bedeckungen (b) schematisch dar <sup>5</sup>. Die Barrierenhöhe der Grenzfläche Si/Au beträgt  $\Phi_{B,n} = 0.87$  eV [199].

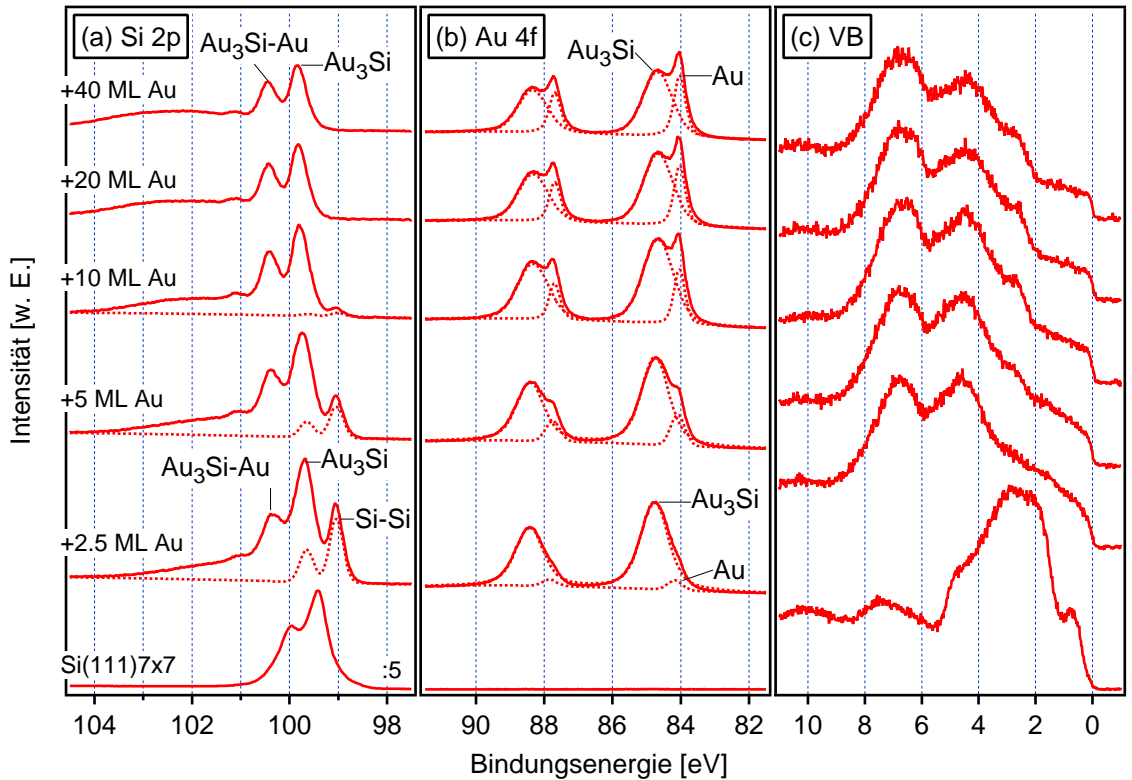


**Abbildung 8.2:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /Au für verschiedene Bedeckungen: (a)  $\sim 4$  ML Au und (b)  $> 4$  ML Au.

<sup>5</sup>Der beobachtete Silizid-Film ist keine stöchiometrische Phase und daher aus dem Silizium-Gold-Phasendiagramm (siehe Abbildung 8.1 (a)) nicht bekannt. Die genaue Struktur dieses  $\text{Au}_3\text{Si}$ -artigen Films ist nicht klar. Es kann jedoch angenommen werden, dass diese der Struktur der stöchiometrischen  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Phase ähnlich ist, wobei sich der  $\text{Au}_3\text{Si}$ -artige Film in der lokalen atomaren Konfiguration unterscheiden kann, da dieser nur ungefähr eine Monolage dick ist und an der Oberfläche des metallischen Goldes gebunden ist. Die Ursache für die Entstehung dieses Films und für dessen Ablösen vom Silizium-Substrat wird im Folgenden diskutiert.

### Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 8.3 zeigt die Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p- und (b) Au 4f-Rumpfniveaus sowie (c) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von Gold auf eine p-Si(111)7 × 7-Oberfläche. Die für die 7 × 7 rekonstruierte Oberfläche ( $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.42 \text{ eV}$  und  $E_F - E_{VB} = 0.57 \text{ eV}$ ) charakteristischen Merkmale verschwinden und die Si 2p-Emissionslinie nimmt eine Form an, die auf die Emission von drei verschiedenen Komponenten zurückzuführen ist (siehe Abbildung 8.3 (a)). Bis zu einer Bedeckung von  $\sim 10 \text{ ML}$  kann die Komponente mit der kleinsten Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.02 \text{ eV}$  den Emissionen der Silizium-Volumen-Atome und die beiden verbleibenden Emissionen bei höheren Bindungsenergien den Emissionen von Silizium-Atomen innerhalb des Silizid-artigen Films zugeordnet werden. Die Emission des Silizid-artigen Films wird von einer Komponente mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.71 \text{ eV}$  dominiert und durch eine zusätzliche zu höheren Energien verschobene schwächere Komponente ergänzt. Die Ursache dieser zusätzlichen Komponente ist bisher unklar. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die unterschiedliche Bindungskonfiguration der Silizium-Atome an der Grenzfläche zwischen der Silizid-artigen Phase und dem metallischen Gold sein. Für Bedeckungen von  $> 10 \text{ ML}$  ist die Emission der Silizium-Volumen-Atome vollständig unterdrückt, wohingegen die Intensitäten der Emissionen des Silizid-artigen Films mit der weiteren Abscheidung von Gold nahezu unverändert bleiben und lediglich eine leichte Verschiebung um  $\sim 0.11 \text{ eV}$  zu höheren Energien stattfindet.



**Abbildung 8.3:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p- und (b) Au 4f-Rumpfniveaus sowie (c) der Valenzband-Emissionen nach der Abscheidung von Gold auf eine p-Si(111)7 × 7 rekonstruierte Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240 \text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

Das Au 4f-Rumpfniveau zeigt zwei Komponenten, wobei die höherenergetische Emission zu Beginn der Abscheidung dominiert und dem Silizid-artigen Film zuzuordnen ist (siehe Abbildung 8.3 (b)). Die niederenergetische Emission, die bis zu einer Bedeckung von 20 ML an Intensität gewinnt, stammt von der metallischen Gold-Phase. Die Intensität des Silizid-Films bleibt für alle Bedeckungen nahezu unverändert. Die Bindungsenergien der beiden Phasen betragen  $E_B(\text{Au } 4f_{7/2}) = 84.68 \text{ eV}$  und  $E_B(\text{Au } 4f_{7/2}) = 84.03 \text{ eV}$ . Die Valenzbandspektren zeigen mit der Abscheidung von Gold eine nahezu unveränderte Struktur und sind daher im Wesentlichen auf Emissionen des Silizid-artigen Films zurückzuführen, wobei von Beginn an eine metallische Fermikante zu beobachten ist (siehe Abbildung 8.3 (c)).

### Diskussion

Die in den Photoelektronenspektren beobachteten Komponenten stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur [193, 194]. Die chemische Verschiebung  $\Delta E_B$  des Silizid-artigen Films gegenüber den Silizium-Volumen-Atomen beträgt  $\Delta E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 0.66 \text{ eV}$  (0.65 eV [194]) und gegenüber der metallischen Gold-Phase  $\Delta E_B(\text{Au } 4f_{7/2}) = 0.65 \text{ eV}$  (0.66 eV [194]). Ab einer Bedeckung von  $\sim 5 \text{ ML}$  an Gold ist sowohl anhand der Fermikante als auch im Au 4f-Rumpfniveau die Entstehung einer metallischen Phase deutlich zu erkennen. Dies stimmt gut mit dem zuvor beschriebenen Modell überein. Für eine Bedeckung von  $\sim 10 \text{ ML}$  wird die Emission der Silizium-Volumen-Atome nahezu vollständig unterdrückt [196].

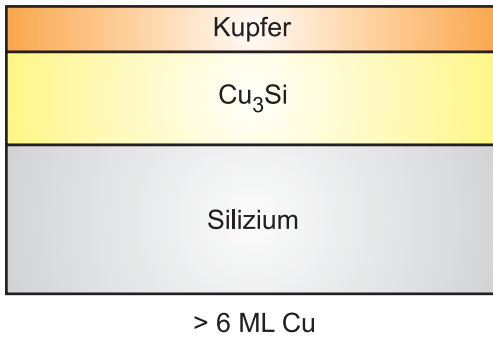
Nach dem Silizium-Gold-Phasendiagramm (siehe Abbildung 8.1 (a)) ist eigentlich keine Reaktion zwischen diesen beiden Materialien zu erwarten. Das Phasendiagramm stellt jedoch die Volumeneigenschaften im thermodynamischen Gleichgewicht dar und gibt keinen Aufschluss über die speziellen Begebenheiten, die für die Adsorption von Gold an der Oberfläche gelten können. Die mit der Adsorption von Gold auf der Silizium-Oberfläche freiwerdende Energie ist offensichtlich groß genug, um eine Grenzflächenreaktion zu induzieren, die jedoch auf die Oberflächen-Atome des Substrates beschränkt bleibt. Die Bindung von Gold-Atomen an die Silizium-Oberflächenatome ist zu Beginn der Abscheidung von Gold scheinbar gegenüber der Bildung von metallischen Gold-Bindungen energetisch favorisiert und es kommt zu der Bildung eines Silizid-artigen Films. Nach der vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit dem Silizid-artigen Film führt die weitere Abscheidung von Gold zu keinem Fortschritt der Reaktion. Das Silizium-Substrat ist offensichtlich durch den auf der Oberfläche gebildeten Silizid-Film gegenüber einer weiteren Reaktion mit zusätzlich abgeschiedenen Gold passiviert. Die Tatsache, dass im Weiteren abgeschiedenes Gold unterhalb des auf der Oberfläche vorhanden Silizid-artigen Films nukleiert und nicht auf diesem, lässt darauf schließen, dass die zusätzlich abgeschiedenen Gold-Atome eine Wechselwirkung mit den Silizium-Volumen-Atomen gegenüber dem Silizid-artigen Film bevorzugen. Als Ursache hierfür kann angenommen werden, dass die freie Energie der Gold-Atome auf dem Silizid-Film größer wäre, als es für die Wechselwirkung mit den Silizium-Volumen-Atomen der Fall ist und somit eine Reduktion der Oberflächenenergie erreicht wird. Das Gold besitzt demnach eine starke Tendenz zur Reduktion der eigenen Oberflächenspannung. Dies wird über Bedeckung der Gold-Atome mit dem Silizid-artigen Film erreicht. Die aufgrund der Adsorption des zusätzlich abgeschiedenen Goldes an der Grenzfläche zum Silizium-Substrat frei werdende Energie ist jedoch nicht mehr ausreichend groß, um die Bindungen der Silizium-Volumen-Atome zu brechen und eine weitere Silizid-artige Lage auszubilden. Stattdessen bilden die Gold-Atome Bindungen zueinander und formen einen metallischen Film zwischen dem Silizium-Substrat und dem Silizid-artigen Film. Dieser führt bei vollständiger Ausdehnung zu einem Ablösen des Silizid-artigen Films vom Substrat und mit der weiteren Abscheidung zu einer lagenartigen Ausdehnung von Gold. Der Unterschied in der Reaktivität der Silizium-Oberflächen- und den Silizium-Volumen-Atomen gegenüber dem Gold ist sehr wahrscheinlich

auf die Unterbrechung der kovalenten  $sp^3$ -Bindungen und die damit verbundene Existenz von freien Bindungen an den Silizium-Oberflächenatome zurückzuführen.

### 8.2.2 Die Grenzfläche Si(111)7 × 7/Cu

#### Literaturüberblick

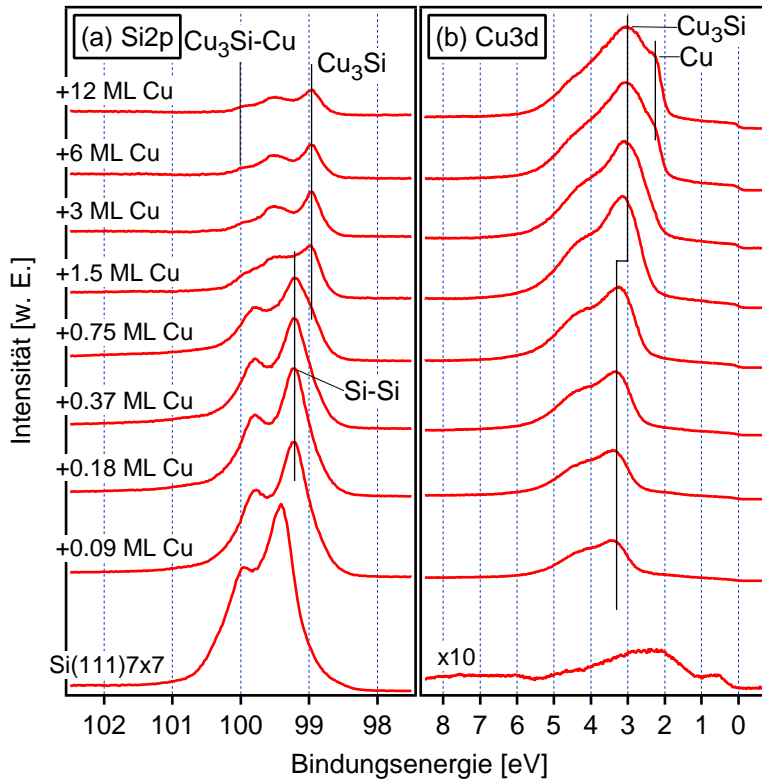
Auch die Grenzfläche Si(111)7 × 7/Cu ist bereits ausführlich charakterisiert und wird im Detail in der Literatur beschrieben [200–208]. Die Abscheidung von Kupfer auf die Silizium-Oberfläche führt zu der thermodynamisch begünstigten Bildung einer Kupfer-Silizid-Phase, die einen deutlichen Metall-Überschuss aufweist [200–202, 204–208]. Während der Reaktion durchmischen sich mehrere Lagen an Kupfer- und Silizium-Atomen, wobei alle Kupfer-Atome in der Silizid-Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Si}$  gebunden sind und keine Bildung von metallischen Kupfer-Inseln beobachtet wird [200–203, 207, 208]. Mit der Abscheidung von Kupfer bilden sich geordnete Silizid-Inseln, die sich für eine Bedeckung von  $\sim 6$  ML an Kupfer miteinander vereinigen [202, 207, 208]. Auf dieser Silizid-Schicht findet im Anschluss das Wachstum eines epitaktischen Kupfer-Films statt [201, 208]. Die zu Beginn gebildete Silizid-Phase stellt somit eine Art Diffusionsbarriere für das metallische Kupfer dar, sodass bei Raumtemperatur keine weitere Silizid-Bildung stattfindet. Abbildung 8.4 stellt diese Struktur der Grenzfläche für Bedeckungen von  $> 6$  ML an Kupfer schematisch dar. Die Barrierenhöhe der Grenzfläche Si/Cu (hier bestimmt unter der Verwendung eines (100) orientierten Substrates) beträgt  $\Phi_{B,n} = 0.60$  eV [203].



**Abbildung 8.4:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Si(111)7 × 7/Cu für eine Bedeckung von  $> 6$  ML Cu.

#### Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 8.5 zeigt die Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p- und (b) Cu 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Kupfer auf eine p-Si(111)7 × 7-Oberfläche. Die Struktur der Si 2p-Emissionslinie der 7 × 7 rekonstruierten Oberfläche ( $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.41$  eV und  $E_F - E_{VB} = 0.56$  eV) bleibt zunächst ungefähr erhalten, die Linie verschiebt sich um  $\sim 0.20$  eV zu kleineren Energien und verliert kontinuierlich an Intensität (siehe Abbildung 8.5 (a)). Bei einer Bedeckung von  $\sim 0.75$  ML an Kupfer ist erstmals eine weitere niederenergetische Komponente mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.96$  eV in der rechten Flanke der Emissionslinie zu erkennen, die mit der weiteren Abscheidung von Kupfer an Intensität gewinnt. Diese Komponente ist der Silizid-Phase zuzuordnen, die sich mit der Abscheidung von Kupfer bildet. Sie dominiert ab einer Bedeckung von  $\sim 3$  ML die Struktur der Si 2p-Emissionslinie und wird für höhere Bedeckungen durch eine zusätzliche zu höheren Energien verschobene schwächere Komponente ergänzt. Das Auftreten einer zusätzlichen höherenergetischen Komponente wurde bereits für die Emissionen der Silizid-artigen Phase der Grenzfläche Si(111)7 × 7/Au beobachtet (siehe Abbildung 8.3 (a)). Eine mögliche Erklärung für diese Komponente könnte analog dazu auch hier die unterschiedliche Bindungskonfiguration der Silizium-Atome an der Grenzfläche zwischen der  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Phase



**Abbildung 8.5:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p- und (b) Cu 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Kupfer auf eine p-Si(111)7 × 7 rekonstruierte Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert.

und dem metallischen Kupfer sein. Für höhere Bedeckung ist keine weitere Veränderung der Si 2p-Emission zu erkennen und nur die Intensität der Linie wird langsam geringer.

Die Cu 3d-Emissionslinie zeigt zu Beginn der Abscheidung nur eine Komponente mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 3.30$  eV die zunehmend an Intensität gewinnt, sich kontinuierlich insgesamt um  $\sim 0.30$  eV zu kleinen Energien verschiebt und der sich bildenden Silizid-Phase zuzuordnen ist (siehe Abbildung 8.3 (b)). Ab einer Bedeckung von  $\sim 6$  ML an Kupfer entsteht eine zusätzliche Komponente mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 2.25$  eV in der Cu 3d-Emission, die mit der weiteren Abscheidung von Kupfer an Intensität gewinnt und dem auf dem Silizid wachsenden Kupfer-Film zugeordnet werden kann. Die metallische Fermikante ist aber schon für geringere Bedeckung deutlich zu erkennen.

## Diskussion

Die aufgezeichneten Photoelektronenspektren der Si 2p- und Cu 3d-Emissionen stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur [206, 208]. Ebenso die Verschiebung der Si 2p-Volumenkomponente um  $\sim 0.20$  eV zu kleineren Energien als auch die Entstehung einer niederenergetischen Komponente bei einer Energie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.96$  eV, die der Silizid-Phase zugeordnet wird, ist für die Abscheidung von Kupfer bekannt. Charakteristisch für die Bildung der Silizid-Phase ist die in der Cu 3d-Emission für den Beginn der Abscheidung beobachtete Bindungsenergie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 3.30$  eV, die sich langsam um  $\sim 0.30$  eV zu kleineren Energien verschiebt. Die ab einer Bedeckung von  $\sim 6$  ML in der Cu 3d-Linie auftretende niederenergetische Emission mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 2.25$  eV ist ebenso charakteristisch für metallisches Kupfer [206, 209] und bestätigt somit das aus der Literatur entwickelte Modell, wonach ab dieser Bedeckung die Silizidbildung abgeschlossen ist und auf der Silizid-Schicht ein metallischer Kupferfilm wächst. Dies unterstützt die zuvor getätigte Vermutung, dass die in der

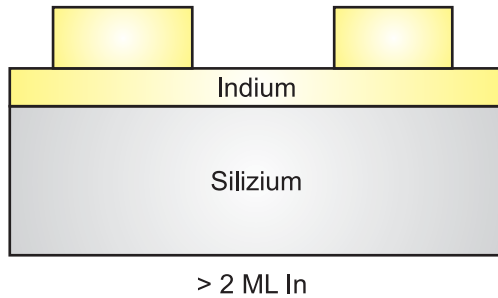


Si 2p-Emission ab diesen Bedeckungen neben der Emission der Silizid-Phase auftretende zusätzliche höherenergetische Komponente auf Bindungen zwischen der  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Phase und metallischen Kupfer zurückgeführt werden kann. Die insgesamt abgeschiedene Menge von nominell  $\sim 12$  ML an Kupfer ist gerade so hoch, dass sich die zu erwartende Silizid-Phase vollständig gebildet hat und die anfängliche Bildung einer metallischen Schicht aus Kupfer zu erkennen ist.

### 8.2.3 Die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /In

#### Literaturüberblick

Die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /In und die gerade für geringe Bedeckungen an Indium auftretenden Überstrukturen, z.B.  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $R30^\circ$  oder  $4 \times 1$ , sind im Detail in der Literatur diskutiert [137, 210, 211]. Das Wachstum dickerer Indiumfilme ist dagegen nicht so ausführlich beschrieben, wird aber in einigen Publikationen behandelt [212, 213]. Die Abscheidung von Indium auf die Silizium-Oberfläche führt zu keiner Reaktion an der Grenzfläche und die ersten beiden Monolagen an Indium wachsen in einer geschlossenen Schicht auf, wobei die erste Lage die Silizium (111)-Oberfläche des Substrates mit einer  $1 \times 1 - R30^\circ$  Rekonstruktion terminiert. Bei Raumtemperatur findet das anschließende Wachstum von Indium dann nach einem typischen Stranski-Krastanov-Mechanismus statt und es bilden sich Inseln auf den zuvor gebildeten Lagen aus. Abbildung 8.6 stellt diese Struktur der Grenzfläche für Bedeckungen von  $> 2$  ML an Indium schematisch dar. Die Barrierenhöhe der Grenzfläche Si/In (hier bestimmt unter der Verwendung eines (113) orientierten Substrates) beträgt  $\Phi_{B,p} = 0.35$  eV [178].



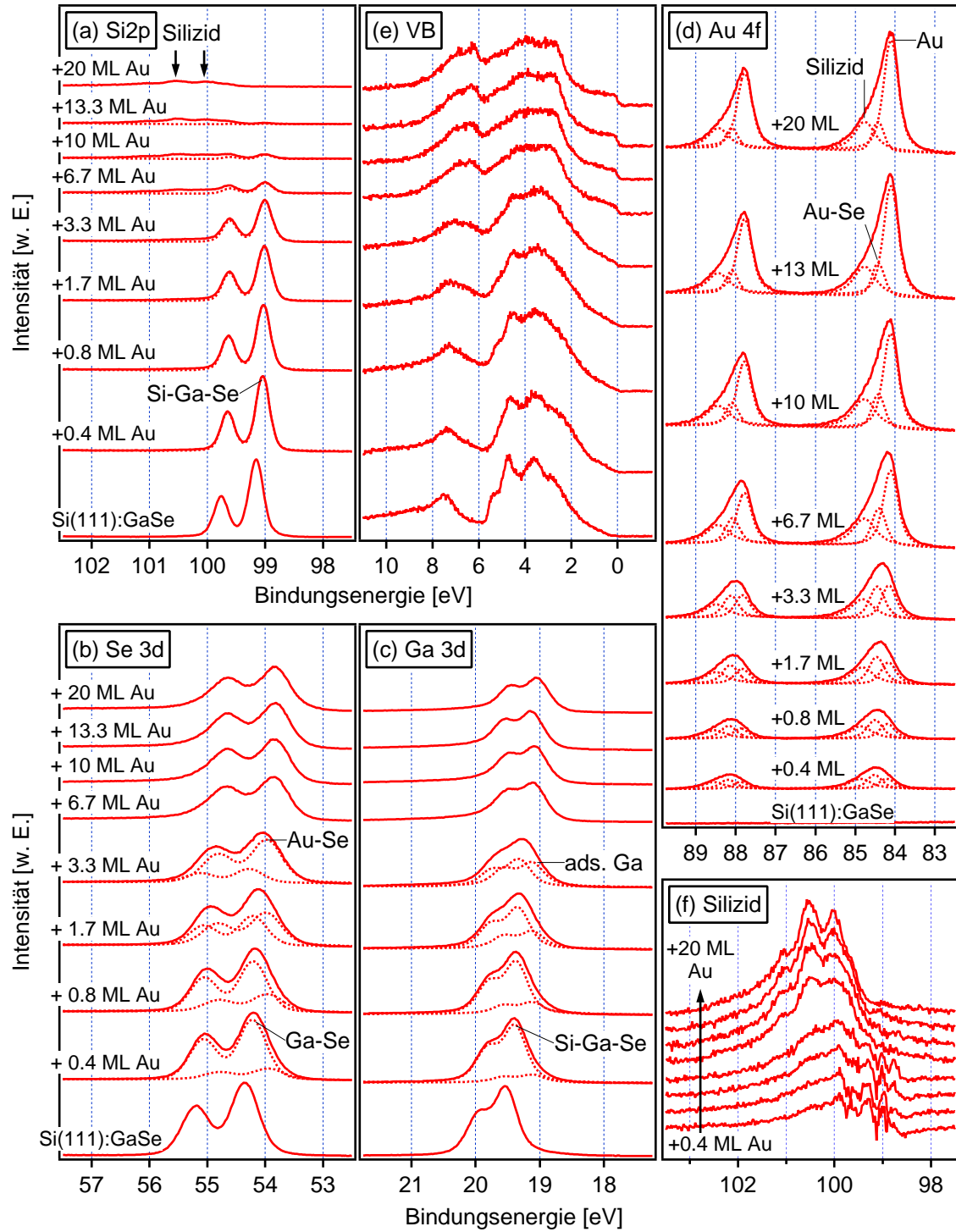
**Abbildung 8.6:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /In für eine Bedeckung von  $> 2$  ML In.

## 8.3 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/Au

### 8.3.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 8.7 zeigt die Photoelektronen-Spektren des (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d- und (d) Au 4f-Rumpfniveaus sowie (e) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von Gold auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Emissionen des Si(111):GaSe Substrates zeigen die für diese Oberfläche charakteristische Form von Atomen in identischer chemischer Umgebung, deren Bindungsenergien von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.16$  eV,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.35$  eV und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.52$  eV die elektronische Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche in Flachbandsituation bestätigen.

Die gut aufgelöste Komponente der Si 2p-Substrat-Emission bleibt mit der Abscheidung von Gold erhalten, nimmt mit zunehmender Bedeckung in ihrer Intensität ab und verschiebt sich zu niedrigeren Energien (siehe Abbildung 8.7 (a)). Ab einer Bedeckung von  $\sim 10$  ML ist die Si 2p-Substrat-Emission nahezu vollständig abgeschwächt und besitzt eine Bindungsenergie von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.00$  eV. Parallel hierzu entstehen von Beginn der Abscheidung mindestens zwei



**Abbildung 8.7:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d- und (d) Au 4f-Rumpfniveaus sowie (e) der Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von Gold auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. (f) zeigt die Emissionen der Silizid-Phase in der Si 2p-Emission nach Abzug der Si-Ga-Se-Volumenkomponente. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

neue Komponenten auf der Seite höherer Bindungsenergien, die aufgrund ihrer sehr geringen Intensität nochmals nach Abzug der Si 2p-Substrat-Emission separat dargestellt sind und für Bedeckungen ab  $\sim 10$  ML keine weitere Veränderung mehr zeigen (siehe Abbildung 8.7 (f)). Diese Komponenten sind um  $\sim 1 - 2$  eV gegenüber der Si 2p-Volumenkomponente verschoben und somit von ihrer energetischen Lage den Energien, wie zuvor für die Silizid-artige Phase nach der Abscheidung von Gold auf die Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche beobachtet (siehe Abbildung 8.3 (a)), sehr ähnlich. Aus diesem Grund muss auch hier die Bildung einer Silizid-artigen Phase angenommen werden, wobei deren Anteil hier geringer ist. Die zusätzliche Komponente mit der höchsten Energie zeigt, dass sehr wahrscheinlich auch hier Bindungen zwischen der Silizid-artigen Phase und metallischem Gold existieren.

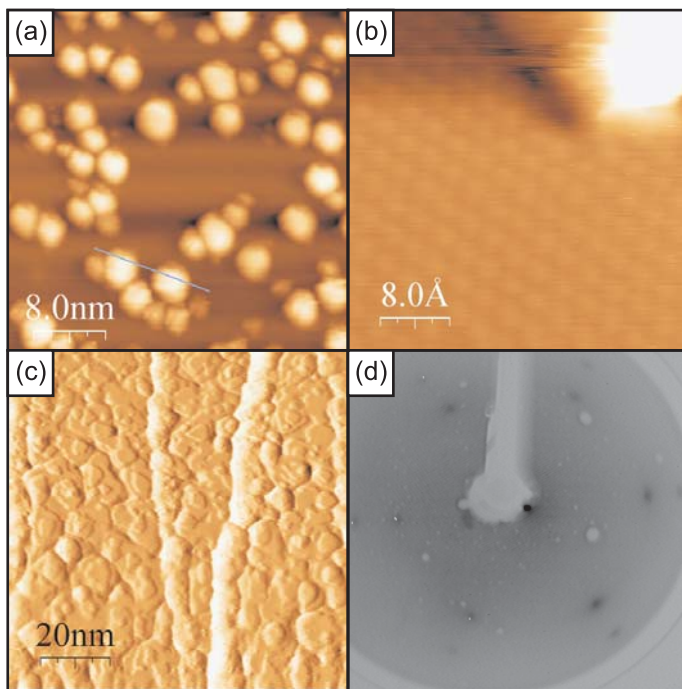
Die beiden anderen Emissionen des Si(111):GaSe-Substrates, das Se 3d- und das Ga 3d-Rumpfniveau, zeigen dagegen mit der Abscheidung von Gold eine Veränderung ihrer Linienform, wobei in beiden Linien zusätzliche niederenergetische Komponenten entstehen, die mit zunehmender Bedeckung an Intensität gewinnen (siehe Abbildung 8.7 (b) und (c)). Die den Emissionen des Substrates zugeordneten Komponenten verlieren kontinuierlich an Intensität und verschieben sich parallel zur Si 2p-Substrat-Emission um  $\sim 0.15$  eV zu kleineren Energien. Ab einer Bedeckung von  $\sim 6.7$  ML prägen die neu entstandenen niederenergetischen Komponenten die Emissionslinien, die sich mit der weiteren Abscheidung auch nicht mehr verändern und eine Bindungsenergie von  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 53.84$  eV und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.08$  eV besitzen.

Das Au 4f-Rumpfniveau zeigt bis zu einer Bedeckung von  $\sim 3.3$  ML eine Struktur, die auf die Emission von drei Komponenten mit ungefähr gleichen Intensitäten zurückgeführt werden kann, wobei die Komponente mit der kleinsten Bindungsenergie von  $E_B(\text{Au } 4f_{7/2}) = 84.15$  eV metallischem Gold zuzuordnen ist und die beiden höherenergetischen Komponenten hierzu um  $\sim 0.31$  eV und  $\sim 0.66$  eV verschoben sind (siehe Abbildung 8.7 (d)). Die um  $\sim 0.66$  eV verschobene Komponente ist von den Emissionen der Silizid-Phase bekannt, wie zuvor nach der Abscheidung von Gold auf die Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche beobachtet. Die Ursache der um  $\sim 0.33$  eV verschobenen Emission ist noch unklar. Mit der weiteren Abscheidung steigt die Intensität der metallischen Komponenten bis zu einer Bedeckung von  $\sim 10$  ML stark an und verschiebt sich zu einer Energie von  $E_B(\text{Au } 4f_{7/2}) = 84.10$  eV, wohingegen die höherenergetischen Komponenten nur leicht an Intensität gewinnen und ab einer Bedeckung von  $\sim 6.7$  ML nahezu unverändert bleiben.

In den Valenzbandspektren ist mit der Abscheidung von Gold zunächst eine Abschwächung der Emissionen der Si(111):GaSe-Oberfläche (gut zu erkennen an der Emission bei  $\sim 5.00$  eV) zu beobachten (siehe Abbildung 8.7 (e)). Parallel hierzu tauchen mit zunehmender Bedeckung an Gold Emissionen auf, deren Intensitäten kontinuierlich zunehmen (bei  $\sim 6.20$  eV und  $\sim 3.00 - 4.00$  eV) und ab einer Bedeckung von  $\sim 6.7$  ML die Struktur des Valenzbandes bestimmen. Ab dieser Bedeckung ist ebenfalls eine vollständig ausgebildete Fermikante zu erkennen. Diese Strukturen des Valenzbandes sind im Wesentlichen auf die Emissionen von metallischen Gold zurückzuführen [209].

### 8.3.2 STM-Untersuchungen

Abbildung 8.8 zeigt verschiedene STM-Bilder und ein LEED-Bild für unterschiedliche nominelle Bedeckungen an Gold auf der Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Abscheidung von Gold, hier dargestellt für eine nominelle Bedeckung von  $\sim 2.5$  ML, führt zu Beginn zu der Bildung gleichförmiger Inseln mit einer Höhe von  $\sim 2$  nm (siehe Abbildung 8.8 (a)). In einem vergrößerten Ausschnitt wird deutlich, dass neben den Inseln die Oberfläche des Si(111):GaSe-Substrates zunächst ungestört erhalten bleibt (siehe Abbildung 8.8 (b)). Für höhere Bedeckungen an Gold, hier dargestellt mit einer nominellen Bedeckung von  $\sim 20$  ML, verändert sich der Wachstumsmodus und



**Abbildung 8.8:** Aufnahmen des Rastertunnelmikroskops (STM) nach der Abscheidung von Gold auf die Si(111):GaSe-Oberfläche für unterschiedliche Bedeckungen: (a) und (b)  $\sim 2.5$  ML in zwei verschiedenen Vergrößerungen und (c)  $\sim 20$  ML. (d) LEED-Bild mit einer Bedeckung von  $\sim 20$  ML an Gold.

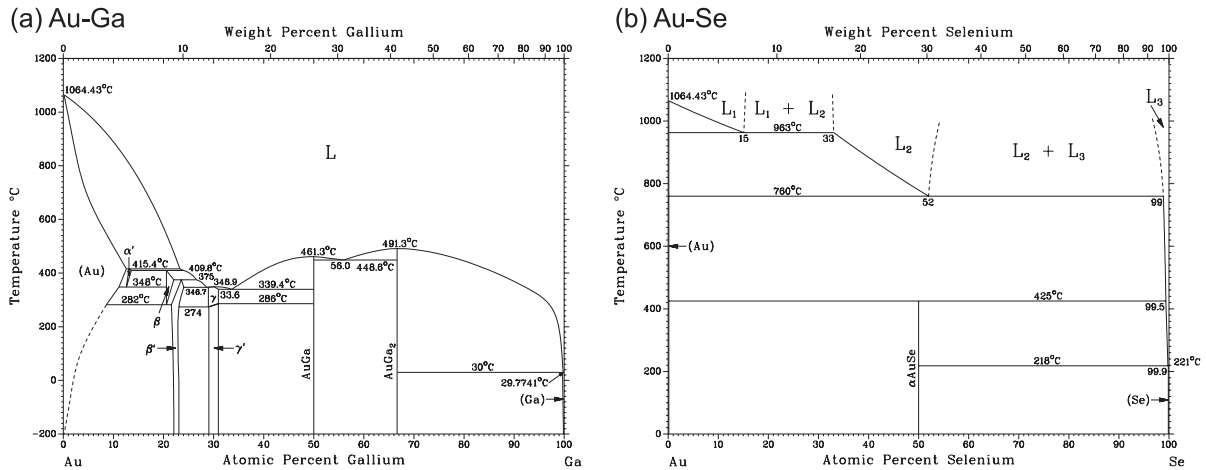
das STM-Bild zeigt, dass hier Gold lagenartig aufwächst (siehe Abbildung 8.8 (c)). In dem für diese Bedeckung aufgezeichneten LEED-Bild sind neben den Reflexen des Silizium-Substrates am Rand zusätzliche schwache hexagonale Beugungsreflexe zu erkennen, die darauf schließen lassen, dass orientiertes Lagen-Wachstum von Gold in [111]-Orientierung stattfindet (siehe Abbildung 8.8 (d)).

### 8.3.3 Diskussion

#### Reaktivität der Grenzfläche

Aus den Photoelektronenspektren geht eindeutig hervor, dass die Abscheidung von Gold auf die Si(111):GaSe-Oberfläche unmittelbar zu einer Reaktion an der Grenzfläche führt, die sowohl die GaSe-Terminierung lokal zerstört als auch die Bildung einer Silizid-artigen Phase an der Oberfläche zur Folge hat. Nach der Abschätzung der Reaktivität (siehe Tabelle 8.1) ist für diese Grenzfläche eigentlich keine Reaktion zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem Substrat zu erwarten. Die berechnete Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R^4 = +0.50 \text{ eV/Atom}$  liegt jedoch nur knapp oberhalb der angenommenen kritischen Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R \sim +0.4 \text{ eV/Atom}$ , sodass die hier beobachtete Reaktion die mit dem Modell verbundenen Fehler verdeutlicht, z.B. ist die mit der Adsorption von Gold freiwerdende Energie nicht berücksichtigt.

Abbildung 8.9 zeigt die binären Phasendiagramme der für die Abscheidung von Gold auf die Si(111):GaSe-Oberfläche relevanten Systeme. Dem System Au-Ga ist zu entnehmen, dass Gold bei Raumtemperatur nur eine geringe Löslichkeit von  $\sim 2\%$  an Gallium besitzt. Da die Bildung einer intermetallischen Phase von Gold und Gallium zwar möglich aber energetisch nicht wahrscheinlich ist, kann angenommen werden, dass bei der Reaktion nach der Abscheidung von Gold eine Lösung von Gallium in Gold stattfindet. Das System Au-Se zeigt, dass Gold und Selen eine bis Raumtemperatur stabile stöchiometrische Phase AuSe bilden. Dieses Phase liegt auch dem Modell zur Reaktivität der Grenzfläche zu Grunde, sodass angenommen werden kann, dass sich bei der Reaktion nach der Abscheidung von Gold ein AuSe-artiger Film an der



**Abbildung 8.9:** Darstellung der bekannten binären Phasendiagramme der für die Abscheidung von Gold auf die Si(111):GaSe-Oberfläche relevanten Systeme: (a) Au-Ga und (b) Au-Se [143].

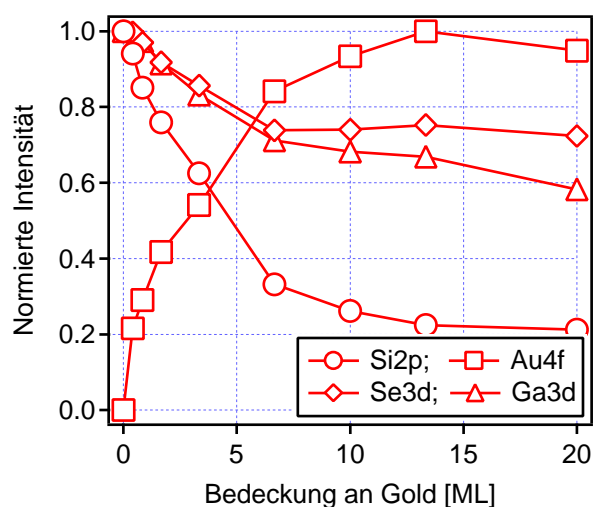
Oberfläche bildet. Dieser Film liegt, wie sich im Folgenden zeigt, auf der freien Oberfläche des abgeschiedenen Goldes vor. Diese Tatsache bestätigt die zuvor bereits erwähnte starke Tendenz von Gold zur Reduktion der Oberflächenenergie über die Adsorption eines reaktiven wie z.B. einen Silizid- oder AuSe-artigen Films.

### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Aus den STM-Bildern geht hervor, dass zu Beginn der Abscheidung von Gold die GaSe-Terminierung auf großen Flächen erhalten bleibt und die Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Gold-Atome keine direkte Reaktion initiiert. Dies wird durch die weiterhin scharfe Si 2p-Substrat-Emission bestätigt. Die Reaktion an der Grenzfläche ist auf die Bereiche der Oberfläche beschränkt, an denen sich Gold-Inseln bilden und breitet sich mit dem Wachstum der Inseln über die Oberfläche aus. Der Verlauf der Intensitäten der beteiligten Spezies und der sich mit der Reaktion entwickelnden Phasen zeigt, dass die Reaktion zwischen dem abgeschiedenen Gold und der Si(111):GaSe-Oberfläche mit einer Bedeckung von nominell  $\sim 6.7$  ML abgeschlossen ist. Die weitere Abscheidung von Gold führt jedoch zu keiner Abschwächung der bei der Reaktion entstandenen Komponenten, sodass angenommen werden kann, dass diese alle auf der Oberfläche der abgeschiedenen Goldschicht vorliegen.

Abbildung 8.10 zeigt den Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p-, Au 4f-, Se 3d- und Ga 3d-Photoemissionslinien, aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Gold. Die Intensität der Si 2p-Emission nimmt mit der Abscheidung von Gold zunächst linear ab, dies bestätigt das Wachstum von Inseln, wird aber nicht vollständig unterdrückt und nimmt für Bedeckungen größer  $\sim 6.7$  ML einen konstanten Wert von ca. 20 % der Intensität des Substratsignals an. Aufgrund der energetischen Lage ist diese Emission auf eine Silizid-artige Phase zurückzuführen.

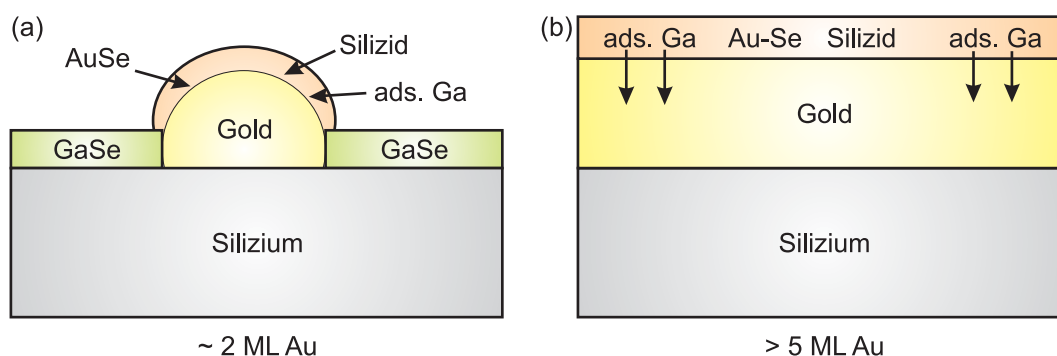
Ebenso nehmen die Intensitäten der Se 3d- und der Ga 3d-Emissionslinien zu Beginn der Abscheidung linear ab, allerdings langsamer als die Si 2p-Emission, da die mit der Abscheidung entstehenden niederenergetischen Komponenten in der Se 3d- und der Ga 3d-Emission stärker an Intensität gewinnen als die Silizid-artige Phase in der Si 2p-Emission. Die Emission des Se 3d-Niveaus erreicht mit der Bedeckung von  $\sim 6.7$  ML an Gold ein Plateau bei ca. 75 % der Intensität des Substratsignals, wohingegen die Intensität des Ga 3d-Niveaus langsam geringer wird und bei einer Bedeckung von  $\sim 20$  ML ca. 60 % der Intensität des Substratsignals beträgt.



**Abbildung 8.10:** Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p-, Au 4f-, Se 3d- und Ga 3d-Photoemissionslinien, aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Gold in ML nach der Abscheidung auf die Si(111):GaSe-Oberfläche.

Die Ga 3d-Emission besitzt eine ähnliche Bindungsenergie, wie sie für die Adsorption von Gallium auf der Silizium-Oberfläche bekannt ist. Deshalb kann angenommen werden, dass nach der Reaktion metallische Gallium-Atome auf der Oberfläche adsorbieren und aufgrund der geringen Löslichkeit jedoch nur nach und nach im abgeschiedenen Gold in Lösung gehen. Dies erklärt die langsame Abnahme der Intensität der Ga 3d-Emission. Allerdings ist die Löslichkeit an Gallium mit ca. 2 % so gering, dass kein Anzeichen für eine Lösungsbildung, z.B. in der Form einer weiteren niederenergetischen Komponente in der Ga 3d-Emissionslinie, wie es für die Lösungsbildung aus der Literatur bekannt ist [214], detektiert wird. In einer groben Abschätzung kann angenommen werden, dass für die Lösung von 1 ML an Gallium (wie sie für die Si(111):GaSe-Oberfläche vorliegt)  $\sim 50$  ML an Gold notwendig sind. Somit entspricht die in der Ga 3d-Emission beobachtete Intensität von 60 % einer Lösung von 40 % der Gallium-Atome der Monolage in den  $\sim 20$  ML an abgeschiedenem Gold. Die energetische Lage der Se 3d-Emission nach Abschluss der Reaktion ist bisher nicht bekannt und wird daher einem aufgrund der ablaufenden Reaktion zu erwartenden AuSe-artigen Film zugeordnet.

Die Intensität der Au-4f-Emission nimmt mit der Abscheidung insgesamt kontinuierlich zu, wobei die relativ zur niederenergetischen metallischen Komponente verschobenen Komponenten



**Abbildung 8.11:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Si(111):GaSe/Au nach der Reaktion: (a) Für niedrige Bedeckungen bleibt die GaSe von der Waals-Terminierung zwischen den Gold-Inseln erhalten. (b) Für Bedeckungen größer  $> 5$  ML liegen verschiedene reaktive Phasen auf der Oberfläche einer metallischen Gold-Schicht vor.



bei höheren Energien unmittelbar mit der Abscheidung von Gold auftreten und somit auf die Reaktion an der Si(111):GaSe-Oberfläche zurückzuführen sind. Diese beiden Emissionen nehmen bis zu einer Bedeckung von  $\sim 6.7$  ML an Gold zu, bleiben aber auch für hohe Bedeckungen an Gold erhalten. Die Komponente mit der größten Bindungsenergie ist aufgrund ihrer energetischen Lage relativ zur Si 2p-Substrat-Emission der Silizid-artigen Phase auf der Oberfläche zuzuordnen. Die bisher unbekannte um  $\sim 0.31$  eV zur Si 2p-Substrat-Emission verschobene Komponente wird der mit der Reaktion entstehenden AuSe-artigen Film auf der Oberfläche zugeschrieben.

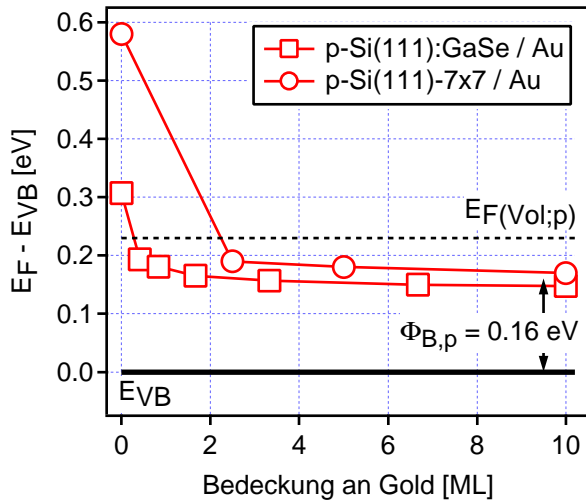
Abbildung 8.11 stellt ein schematisches Modell der Grenzfläche Si(111):GaSe/Au für eine Bedeckung kleiner (a) und größer (b)  $\sim 6.7$  ML dar. Die Struktur der Oberfläche zu Beginn der Abscheidung wird sehr gut durch die in Abbildung 8.8 (a) und (b) dargestellten STM-Bilder wiedergegeben.

#### 8.3.4 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/Au und Si(111) $7 \times 7$ /Au

Aus den zuvor diskutierten Ergebnissen und den Ergebnissen zu der Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /Au (siehe Kapitel 8.2.1) wird deutlich, dass in beiden Fällen eine Reaktion an der Grenzfläche auftritt, die von Beginn der Abscheidung zu der Bildung verschiedener Phasen führt. In beiden Fällen ist die Reaktion mit einer nominellen Bedeckung von  $> 5$  ML abgeschlossen, wobei sich die reaktiven Phasen auf der mit der weiteren Abscheidung lagenweise wachsenden Goldschicht befinden. Für die Grenzfläche Si(111):GaSe/Au ist die Menge an Silizid jedoch wesentlich geringer. Hier sind mit der Abscheidung von Gold eher die Spezies der GaSe-Terminierung in die Reaktion involviert und die starke Silizidbildung, wie sie für die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /Au beobachtet wird, tritt nicht auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass zu Beginn der Abscheidung die GaSe von der Waals-Terminierung noch intakt bleibt und somit eine heftigere Reaktion des Goldes mit dem Silizium-Substrat verhindert. Die mit der Adsorption und Nukleation des Goldes auf der van der Waals-Oberfläche frei werdende Energie ist offensichtlich geringer als für die Adsorption auf der  $7 \times 7$  rekonstruierten Oberfläche und reicht gerade dazu aus, um die GaSe von der Waals-Terminierung lokal zu zersetzen, ist jedoch nicht groß genug um noch zusätzlich die umfangreiche Bildung eines Silizid-artigen Filmes zu induzieren. Dies und die nach der Reaktion auf der Oberfläche vorliegenden Phasen unterbinden weitestgehend die Reaktion zwischen dem Silizium und dem Gold, ähnlich wie es für die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /Au nach Abschluss der Bildung des Silizid-Films beobachtet wird.

#### Elektronische Eigenschaften der unterschiedlichen Grenzflächen

Aus den beiden für die unterschiedlichen Grenzflächen entwickelten Modelle nach Abschluss der Reaktion (siehe Abbildung 8.2 und Abbildung 8.11) geht hervor, dass die innere Grenzfläche zwischen dem Silizium-Substrat und der darauf vorhandenen Gold-Schicht sehr ähnlich aufgebaut ist und sich eine Phase aus metallischem Gold auf dem Silizium-Substrat befindet, die von den reaktiven Phasen auf dessen Oberfläche eingeschlossen wird. Diese Tatsache lässt vermuten, dass sich die elektronischen Eigenschaften dieser Silizium/Gold-Kontakte für die beiden Grenzflächen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen erfolgt anhand der Betrachtung der sich mit der Abscheidung von Gold bildenden Schottky-Barrieren. Die Entwicklung der Schottky-Barriere kann über die Verschiebung der Volumen-Komponente der Si 2p-Emissionslinie mit der Abscheidung von Gold auf die jeweilige Substrat-Oberfläche beobachtet werden. Abbildung 8.12 zeigt diese Entwicklung in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  unter Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten Energiedifferenz von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05$  eV (siehe Tabelle 4.6 auf Sei-



**Abbildung 8.12:** Entwicklung der Bindungsenergie der Volumen-Komponente der Si 2p-Emissionslinie der untersuchten Grenzflächen Si(111)7  $\times$  7/Au und Si(111):GaSe/Au in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der Energiedifferenz von  $E_{VB}^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05 \text{ eV}$ ), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Gold in ML. Die gestrichelte Linie  $E_F(\text{Vol;p})$  veranschaulicht die Position des Fermineiveaus im Volumen des verwendeten Silizium-Substrates.

te 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung von Gold. Ausgehend von der Position des Fermineiveaus der unterschiedlichen Substrat-Oberflächen vor der Abscheidung von Gold ist für beide Grenzflächen mit zunehmender Bedeckung ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. Die Position des Fermineiveaus an der Oberfläche erreicht mit einer Bedeckung von  $\sim 5 \text{ ML}$  an Gold ein Plateau und die Schottky-Barrierenhöhen für die beiden untersuchten Grenzflächen ergeben sich zu: (i)  $\Phi_{B,p}(\text{Si}(111)7 \times 7/\text{Au}) = 0.17 \text{ eV}$  und (ii)  $\Phi_{B,p}(\text{Si}(111) : \text{GaSe}/\text{Au}) = 0.15 \text{ eV}$ . Nach der Abscheidung des Goldes ist die Position des Fermineiveaus an der Oberfläche für beide untersuchten p-dotierten Substrate und den sich mit der Abscheidung von Gold bildenden Grenzflächen identisch. In einem weiteren Experiment ist für die Abscheidung von Gold auf ein  $n^+$ -dotiertes Silizium-Substrat eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,n}(\text{Si}(111) : \text{GaSe}/\text{Au}) = 0.90 \text{ eV}$  bestimmt worden <sup>6</sup>.

Vergleicht man diese Schottky-Barrierenhöhen mit der Literatur, geht daraus hervor, dass die hier präsentierten Experimente für die Grenzfläche Si(111)/Au in guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen. Chen *et al.* [199] haben mittels elektrischer Messungen (I/V) für die Abscheidung von Gold auf ein n-dotiertes Silizium-Substrat z.B. eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,n} = 0.87 \text{ eV}$  ermittelt <sup>7</sup>. Diese Referenz bestätigt die in dieser Arbeit gemessene Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,n} = 0.90 \text{ eV}$  der Si(111):GaSe/Au-Grenzfläche des  $n^+$ -dotierten Silizium-Substrates. Unter der Annahme, dass für die Barrierenhöhen von n- und p-dotierten Substraten die Beziehung  $E_G = \Phi_{B,n} + \Phi_{B,p}$  gültig ist und Silizium eine Energielücke von  $E_G = 1.12 \text{ eV}$  besitzt, ergibt sich aus dieser Referenz somit für ein p-dotiertes Substrat eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,p} = 0.25 \text{ eV}$ . Dieser Wert weicht leicht von den zuvor bestimmten Werten der in dieser Arbeit untersuchten Si(111)/Au-Grenzflächen der p-dotierten Substrate ab, liegt jedoch noch im Rahmen der Messungenauigkeiten.

<sup>6</sup>Dieses Experiment wird hier nicht explizit dargestellt und beschrieben, da die Eigenschaften dieser Grenzfläche sich analog zu den Eigenschaften der Grenzfläche des p-dotierten Si(111):GaSe-Substrates verhalten.

<sup>7</sup>Für weitere Literaturdaten siehe Referenz [5] und [110] und die darin enthaltenen Referenzen.



## 8.4 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/Cu

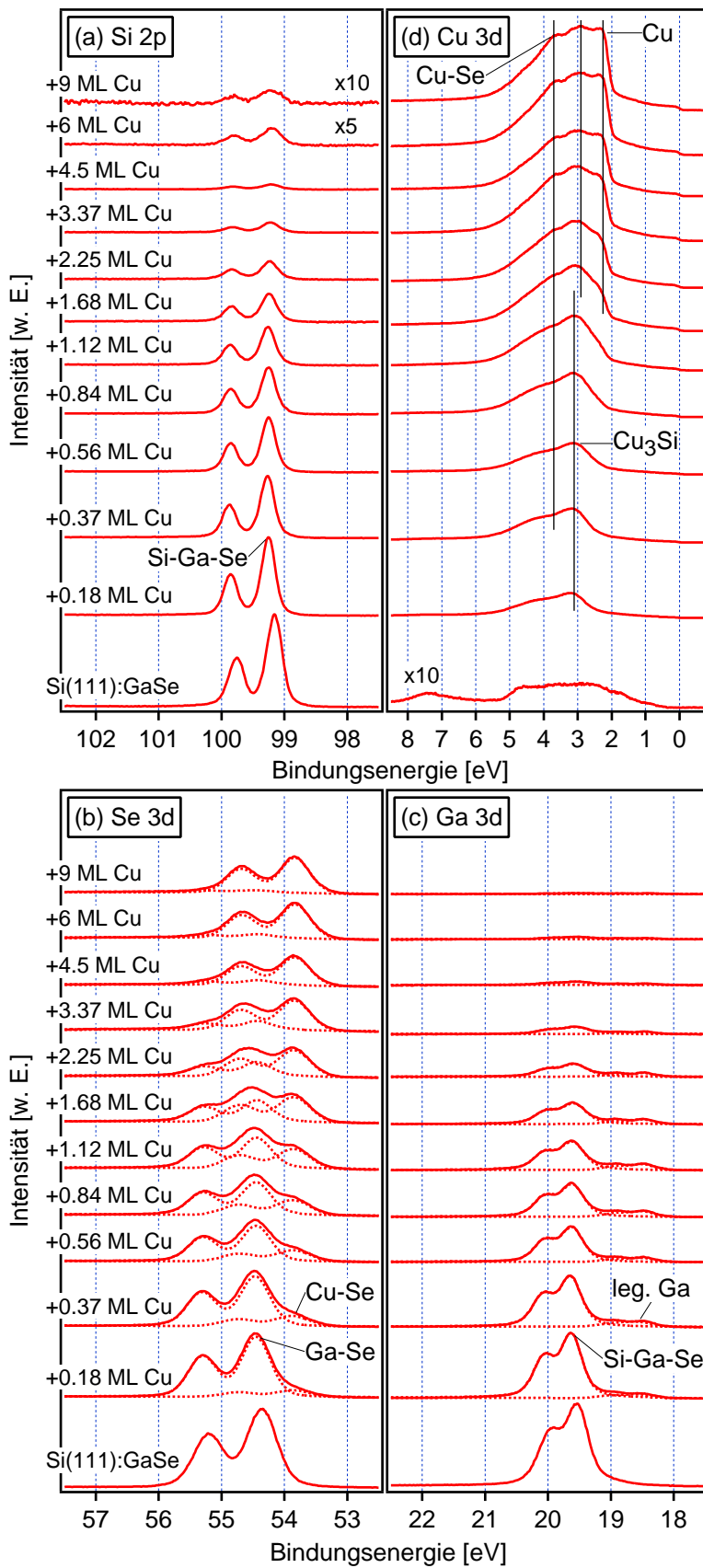
### 8.4.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 8.13 zeigt die Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d- und (d) Cu 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Kupfer auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche. Auch hier zeigen die Emissionen des Si(111):GaSe Substrates die für diese Oberfläche charakteristische Form und deren Bindungsenergien von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.17 \text{ eV}$ ,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.36 \text{ eV}$  und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.53 \text{ eV}$  bestätigen die Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche in Flachbandsituation.

Die gut aufgelöste Si 2p-Emissionslinie der Si(111):GaSe-Oberfläche bleibt für alle Bedeckung an Kupfer erhalten, nimmt kontinuierlich an Intensität ab und wird mit einer Bedeckung von  $> 9 \text{ ML}$  vollständig unterdrückt (siehe Abbildung 8.13 (a)). Eine zusätzliche Komponente, die auf eine Reaktion an der Oberfläche hinweist, ist in den Si 2p-Emissionslinien jedoch nicht zu erkennen. Die Bindungsenergie der Linie verschiebt sich mit dem Beginn der Abscheidung von Kupfer zunächst um  $\sim 0.10 \text{ eV}$  zu höheren Energien und erreicht mit einer Bedeckung von  $\sim 0.37 \text{ ML}$  ein Maximum. Für höhere Bedeckungen nimmt die Bindungsenergie wieder langsam ab und erreicht ein Plateau von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.21 \text{ eV}$ .

Im Gegensatz dazu treten sowohl in der Se 3d- als auch in der Ga 3d-Emissionslinie unmittelbar mit dem Beginn der Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche zusätzliche niederenergetische Komponenten auf. Mit zunehmender Bedeckung verliert die auf die Emission der Substrat-Oberfläche zurückzuführende Komponente der Se 3d-Emissionslinie kontinuierlich an Intensität, wohingegen die zusätzliche Komponente an Intensität gewinnt (siehe Abbildung 8.13 (b)). Die Bindungsenergie der Substratmission der Se 3d-Emissionslinie verschiebt sich parallel zur Si 2p-Emission und erreicht ebenfalls ein Plateau. Die niederenergetische Komponente ist für alle aufgezeichneten Spektren um  $\sim 0.58 \text{ eV}$  verschoben und beträgt für eine Bedeckung von  $\sim 9 \text{ ML}$   $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 53.83 \text{ eV}$ . Die niederenergetische Komponente in der Ga 3d-Emissionslinie ist deutlich zu kleineren Energien verschoben und gewinnt mit zunehmender Abscheidung an Kupfer nur leicht an Intensität (siehe Abbildung 8.13 (c)). Die Substrat-Emissionslinie des Ga 3d-Rumpfniveaus verliert ebenso kontinuierlich an Intensität wie auch die Bindungsenergie den gleichen Verlauf zeigt, wie zuvor schon für die Si 2p- und Se 3d-Substrat-Emissionen beobachtet. Die zusätzliche niederenergetische Komponente ist für alle Bedeckungen um  $\sim 1.05 \text{ eV}$  zu kleineren Energien verschoben, wobei deren Intensität mit einer Bedeckung von  $\sim 1.68 \text{ ML}$  ein Maximum erreicht und dann kontinuierlich abnimmt.

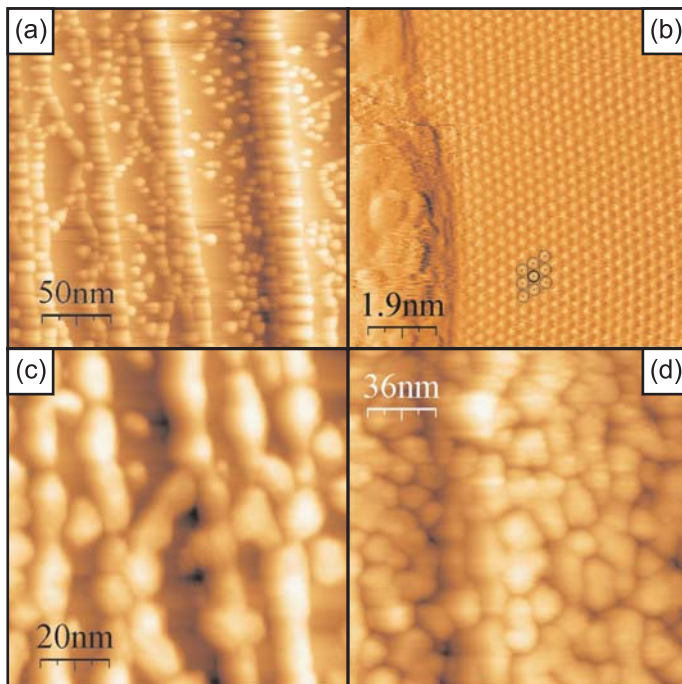
Mit der Abscheidung von Kupfer ist zunächst die Ausbildung einer Cu 3d-Emissionslinie mit einer Bindungsenergie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 3.10 \text{ eV}$  zu beobachten, die an Intensität zunimmt und sich langsam aber kontinuierlich um  $\sim 0.20 \text{ eV}$  zu kleineren Energien verschiebt (siehe Abbildung 8.13 (d)). Diese Emission ist von ihrer energetischen Lage der für die Silizid-Phase nach der Abscheidung von Kupfer auf die Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche bekannten Komponente sehr ähnlich [206, 208]. Ebenso ist die ab einer Bedeckung von  $\sim 1.68 \text{ ML}$  auftretende niederenergetische Komponente bei einer Energie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 2.25 \text{ eV}$  für die Emission einer metallischen Kupfer-Phase bereits bekannt [206, 209]. Die von Beginn der Abscheidung bei einer Energie von  $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 3.70 \text{ eV}$  entstehende zusätzliche höherenergetische Komponente ist jedoch bisher nicht zugeordnet. Die relativen Intensitäten beider zusätzlichen Komponenten nehmen mit der weiteren Abscheidung von Kupfer zu und die drei vorhandenen Komponenten sind zunehmend besser voneinander zu unterscheiden.



**Abbildung 8.13:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d- und (d) Cu 3d-Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Kupfer auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240 \text{ eV}$ . Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

### 8.4.2 STM-Untersuchungen

Abbildung 8.14 zeigt die Aufnahmen des Rastertunnelmikroskops (STM) nach der Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche. Mit der Abscheidung von Kupfer bilden sich Inseln einer Höhe von  $\sim 2 - 3$  nm, zwischen denen die GaSe von der Waals-Terminierung der Silizium-Oberfläche ungestört erhalten bleibt (siehe Abbildungen 8.14 (a) für eine Bedeckung von  $\sim 1$  ML). Dies wird eindrucksvoll durch die atomar aufgelöste  $1 \times 1$  Periodizität der unbedeckten Oberfläche unmittelbar neben einer Kupfer-Insel verdeutlicht (siehe Abbildungen 8.14 (b)). Eine Erhöhung der abgeschiedenen Menge an Kupfer führt zu einer lateralen Ausdehnung der Inseln, wobei jedoch die Höhe der Inseln nahezu unverändert bleibt (siehe Abbildung 8.14 (c) für eine Bedeckung von  $\sim 2.5$  ML). Ist die abgeschiedene Menge an Kupfer ausreichend hoch und die laterale Ausdehnung der Inseln so groß, dass diese aneinander stoßen, verschmelzen die Inseln miteinander und es bildet sich ein geschlossener Film auf der Oberfläche aus (siehe Abbildung 8.14 (d) für eine Bedeckung von  $\sim 10$  ML). Die während der Abscheidung des Kupfers auf die Si(111):GaSe-Oberfläche aufgezeichneten LEED-Bilder (hier nicht dargestellt) zeigen einen kontinuierlichen Abfall der Intensitäten der Reflexe der  $1 \times 1$  rekonstruierten Substrat-Oberfläche, bis nach einer vollständigen Bedeckung keine Beugungsreflexe mehr beobachtet werden.

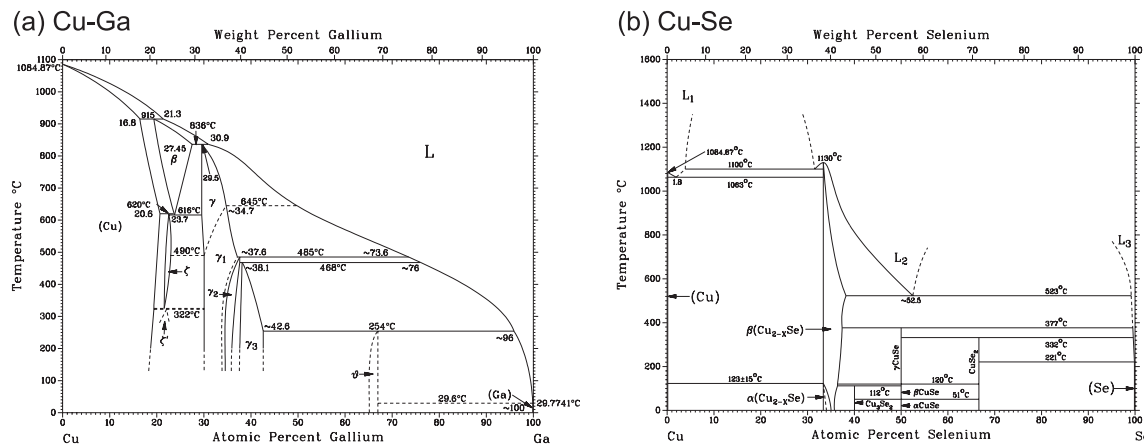


**Abbildung 8.14:** Aufnahmen des Rastertunnelmikroskops (STM) nach der Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche für unterschiedliche Bedeckungen: (a) und (b)  $\sim 1$  ML, (c)  $\sim 2.5$  ML und (d)  $\sim 10$  ML.

### 8.4.3 Diskussion

#### Reaktivität der Grenzfläche

Aus den Se 3d- und Ga 3d-Photoelektronenspektren geht eindeutig hervor, dass die Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche unmittelbar zu einer Reaktion an der Grenzfläche führt und somit die GaSe-Terminierung der Silizium-Oberfläche nach und nach aufgehoben wird. Nach der Abschätzung der Reaktivität für die Grenzfläche GaSe/Cu (siehe Tabelle 8.1) ist dieses Verhalten auch zu erwarten, sodass hier das angewendete Modell Gültigkeit behält und die darin enthaltenen Fehler für diese Grenzfläche nicht ins Gewicht fallen. Die berechnete



**Abbildung 8.15:** Darstellung der bekannten binären Phasendiagramme der für die Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche relevanten Systeme: (a) Cu-Ga und (b) Cu-Se [143].

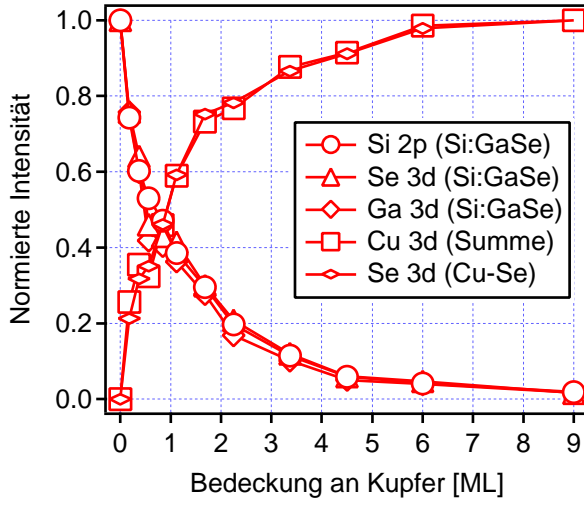
Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R^4 = +0.24 \text{ eV/Atom}$  liegt unterhalb der angenommenen kritischen Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R \sim +0.4 \text{ eV/Atom}$  und es kann angenommen werden, dass sich die nach dem Modell erwarteten Phasen auf der Oberfläche bilden.

Abbildung 8.15 zeigt die binären Phasendiagramme der für die Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche wichtigen Systeme. Dem System Cu-Ga ist zu entnehmen, dass Kupfer eine relativ hohe Löslichkeit an Gallium besitzt, die bei Raumtemperatur noch ca. 17 – 18 % beträgt. Auch die Bildung einer intermetallischen Phase wäre möglich, wird aber an dieser Stelle aus den zuvor genannten energetischen Gründen ebenfalls ausgeschlossen. Das System Cu-Se zeigt, dass Kupfer und Selen mehrere bis zur Raumtemperatur stabile Phasen bilden, wobei dem Modell die Phase  $\text{Cu}_2\text{Se}$  zu Grunde liegt, was aufgrund des Überschusses an Kupfer auch gerechtfertigt erscheint. Die Menge an Selen, die auf der Si(111):GaSe-Oberfläche vorliegt und somit für eine Reaktion zur Verfügung steht, beträgt jedoch nur  $\sim 1 \text{ ML}$ . Diese Menge an Selen ist so gering, dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich mit der Abscheidung von Kupfer eine stöchiometrische  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -artige Phase an der Oberfläche bildet. Daher ist es eher wahrscheinlich, dass eine Lage von Selen auf der Oberfläche des abgeschiedenen Kupfers adsorbiert und sich ein Cu-Se-artiger Film bildet.

### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

Die STM-Bilder zeigen, dass die GaSe von der Waals-Terminierung der Silizium (111)-Oberfläche zwischen den Kupfer-Inseln zu Beginn der Abscheidung von Kupfer erhalten bleibt. Die auf die Oberfläche auftreffenden Kupfer-Atome initiieren keine direkte Reaktion auf der Si(111):GaSe-Oberfläche. Dies bestätigen auch die mit der Abscheidung unveränderten Formen der Emissionen der Substrat-Komponenten der Si 2p, Se 3d- und Ga 3d-Rumpfniveaus. Erst mit der Adsorption und der Nukleation der Kupfer-Atome auf der Oberfläche tritt eine Reaktion auf, die sich nach und nach über die Oberfläche ausbreitet.

Abbildung 8.16 zeigt den Verlauf der normierten Intensitäten, aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Kupfer der nach der Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche aufgezeichneten Photoelektronen-Spektren. Die Intensitäten der Emissionen des Substrates (Si 2p, Ga 3d und Se 3d) nehmen nahezu identisch kontinuierlich ab, bis sie vollständig abgeschwächt sind, während die Intensitäten der aufwachsenden Schicht (Cu 3d und Cu-Se) ebenso nahezu identisch kontinuierlich zunehmen. Daher kann angenommen werden, dass die mit der Abscheidung auftretende zusätzliche Komponenten in der Se 3d-Emission einem Cu-Se-

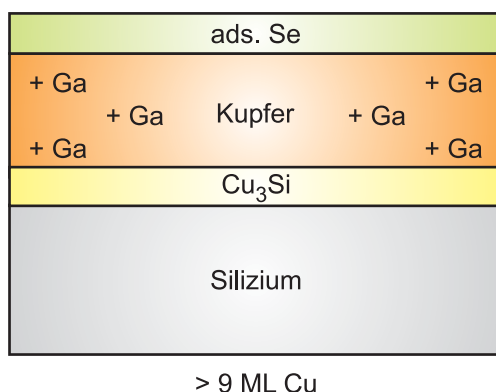


**Abbildung 8.16:** Verlauf der normierten Intensitäten der Photoemissionslinien des Substrates (Si:GaSe) und der aufwachsenden Schicht (Cu 3d; Cu-Se), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Kupfer in ML nach der Abscheidung auf die Si(111):GaSe-Oberfläche.

artigen Film zuzuschreiben ist, der auch nach Abschluss der Reaktion auf einem metallischen Kupferfilm vorliegt. Die energetische Position dieser Emissionslinie ( $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 53.83 \text{ eV}$ ) ist charakteristisch für  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [215], sodass dies die Annahme der Bildung einer Cu-Se-artigen Phase an der Oberfläche gerechtfertigt. Die Existenz einer Cu-Se-artigen Phase wird ebenfalls durch die in der Cu 3d-Emission vorhandenen bisher nicht identifizierten höherenergetischen Komponenten ( $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 3.7 \text{ eV}$ ) bestätigt, da diese Energie für  $\text{Cu}_2\text{Se}$  aus der Literatur bekannt ist [216].

Überraschender Weise wird in der Cu 3d-Emission mit der Abscheidung des Kupfers auf die Si(111):GaSe-Oberfläche unmittelbar eine Komponente beobachtet ( $E_B(\text{Cu } 3d_{5/2}) = 3.1 \text{ eV}$ ), die einer  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -artigen Phase auf der Oberfläche zugeordnet werden muss. Somit führt auch die Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche zu einer Grenzflächenreaktion zwischen dem Silizium und dem Kupfer und einer Silizid-Bildung. Die Si 2p-Emission lässt dagegen keine zusätzliche Komponente erkennen, die auf eine Reaktion und die Bildung einer Silizid-Phase an der Oberfläche hinweist. Daher kann angenommen werden, dass sich die Silizid-Phase an der inneren Grenzfläche zum Silizium-Substrat befindet und diese Phase in der Si 2p-Emissionslinie nicht zu identifizieren ist, da die Austrittstiefe der Elektronen bei der gewählten Anregungsenergie von  $h\nu = 240 \text{ eV}$  nur  $\sim 6 \text{ \AA}$  beträgt und somit bei einer Höhe der Kupfer-Inseln von  $\sim 2 - 3 \text{ nm}$  die Oberfläche nicht erreichen. Die Austrittstiefe der Elektronen der Cu 3d-Emission ist bei dieser Anregungsenergie hingegen etwa nahezu doppelt so groß.

Die in der Ga 3d-Emissionslinie mit der Abscheidung auftretende niederenergetische Komponente ( $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 18.50 \text{ eV}$ ) ist auf sich innerhalb der metallischen Phase des abgeschiedenen Kupfers lösende Gallium-Atome zurückzuführen. Diese Lösungsbildung ist nach dem Cu-Ga-Phasendiagramm und der hohen Löslichkeit von 17–18 % an Gallium in Kupfer zu erwarten. Die Bindungsenergie von metallischem Gallium beträgt eigentlich  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 18.60 \text{ eV}$ . Die für die gelösten Atome in der Ga 3d-Emission beobachtete Komponente ist hierzu jedoch um  $\sim 0.10 \text{ eV}$  zu kleineren Energien verschoben. Dies stellt ein aus der Literatur bekanntes Phänomen dar [214]. Bei der gegebenen Löslichkeit kann hier grob abgeschätzt werden, dass für die Lösung von 1 ML an Gallium (wie sie für die Si(111):GaSe-Oberfläche vorliegt)  $\sim 5.5 \text{ ML}$  an Kupfer notwendig sind. Dies erklärt die Abnahme der Intensität der niederenergetischen Komponente in der Ga 3d-Emission, da sich die Lösung zunehmend verdünnt.



**Abbildung 8.17:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Si(111):GaSe/Cu für eine Bedeckungen von  $> 9$  ML. Nach anfänglicher Inselbildung hat sich eine geschlossene Schicht von metallischen Kupfer gebildet, die das mit der Reaktion frei gewordenen Gallium löst und von verschiedenen reaktiven Phasen eingeschlossen wird.

Aus den zuvor beschriebenen Erkenntnissen zu der Anordnung der unterschiedlichen Phasen auf der Oberfläche ergibt sich für die Grenzfläche Si(111):GaSe/Cu nach der Reaktion das in Abbildung 8.17 dargestellte schematische Modell. Nach Abschluss der Reaktion wird die Oberfläche des Silizium-Substrates von einer dünnen Silizid-Schicht bedeckt, auf der sich ein metallischer Kupferfilm bildet, der von einem Cu-Se-artigen Film adsorbierter Selen-Atome auf der Oberfläche bedeckt wird und die mit der Reaktion frei werdenden Gallium-Atome löst.

#### 8.4.4 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/Cu und Si(111)7 $\times$ 7/Cu

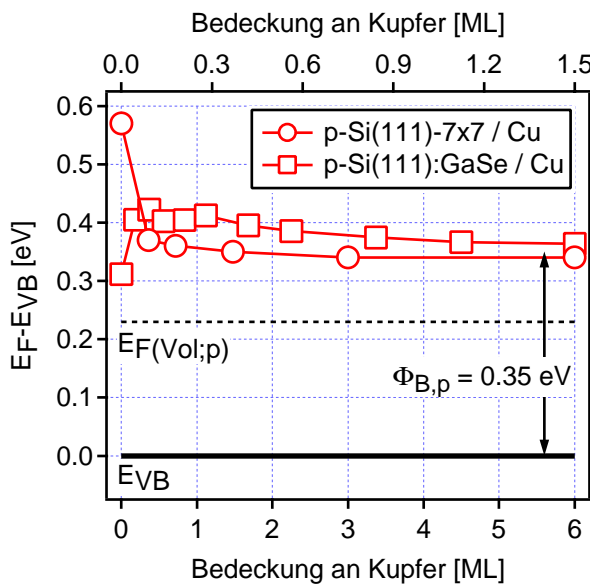
Die zuvor diskutierten Ergebnisse und die Ergebnisse für die Untersuchungen der Grenzflächen Si(111)7  $\times$  7/Cu (siehe Kapitel 8.2.2) zeigen, dass in beiden Fällen eine Reaktion an der Grenzfläche auftritt, die mit Beginn der Abscheidung von Kupfer zu der Bildung verschiedener reaktiver Phasen führt. Die beiden Grenzflächen unterscheiden sich jedoch in der Dicke der Silizid-Schicht, die sich mit der Abscheidung von Kupfer in beiden Fällen bildet. Für die Abscheidung auf die Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche werden nominell  $\sim 6$  ML an Kupfer benötigt bis die Silizid-Phase vollständig ausgebildet ist und das Wachstum von metallischem Kupfer beginnt. Im Gegensatz dazu ist für die Abscheidung von Kupfer auf die Si(111):GaSe-Oberfläche die Bildung einer metallischen Phase schon ab einer Bedeckung von  $\sim 2.25$  ML deutlich zu erkennen, sodass hier davon ausgegangen werden kann, dass die gebildete Silizid-Phase dünner ist. Dies ist auch daraus ersichtlich, dass für höhere Bedeckung keine weitere Zunahme der Intensität der Silizid-Phase in der Cu 3d-Emission stattfindet und diese Phase in der Si 2p-Emission nicht detektiert wird. Dieses Verhalten ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Spezies der GaSe von der Waals-Terminierung von Beginn der Abscheidung an Kupfer in die Grenzflächenreaktion involviert sind und somit die Silizidbildung maßgeblich beeinflussen. Die GaSe Terminierung der Oberfläche bleibt zwischen den Inseln intakt, eine flächendeckende Reaktion des abgeschiedenen Kupfers mit dem Silizium-Substrat ist nicht möglich und die für die Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche beobachtete Durchmischung der ersten Lagen findet nicht statt. Auch die unmittelbare Bildung eines Cu-Se-artigen Films trägt sehr wahrscheinlich zu der Unterdrückung der Silizidbildung bei. Doch auch wenn die gebildete Silizid-Schicht für die mit GaSe terminierte Oberfläche dünner ist, sind auch hier  $\sim 6$  ML an Kupfer notwendig, um die Reaktionen an der Grenzfläche mit der vollständigen Bildung des Cu-Se-artigen Films abzuschließen. Dieser Cu-Se-artige Film befindet sich zum Ende der Reaktion oben auf dem metallischen Kupferfilm, was neben der dünneren Silizidschicht den zweiten Unterschied zu der Grenzfläche Si(111)7  $\times$  7/Cu darstellt.



### Elektronische Eigenschaften der unterschiedlichen Grenzflächen

Aus den beiden für die unterschiedlichen Grenzflächen entwickelten Modelle für den Aufbau der Grenzfläche nach der Reaktion (siehe Abbildung 8.4 und Abbildung 8.17) geht hervor, dass die innere Grenzfläche zwischen dem Silizium-Substrat und der aufwachsenden Schicht in beiden Fällen von einer Silizid-Schicht gebildet wird. Diese Tatsache lässt vermuten, dass sich die elektronischen Eigenschaften dieser Silizium/Kupfer-Kontakte für die beiden Grenzflächen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Auch hier erfolgt die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen anhand der Betrachtung der sich mit der Abscheidung von Kupfer bildenden Schottky-Barrieren. In Abbildung 8.18 ist die Entwicklung der Bindungsenergie der Volumen-Komponente der Si 2p-Emissionslinie der beiden untersuchten Grenzflächen in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der Energiedifferenz von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05 \text{ eV}$ , siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52) gegenüber der nominellen Bedeckung an Kupfer aufgetragen. Ausgehend von der Position des Fermineaus der unterschiedlichen Substrat-Oberflächen vor der Abscheidung von Kupfer ist für beide Grenzflächen mit zunehmender Bedeckung ein ähnlicher Verlauf der Bindungsenergien zu beobachten und die Position des Fermineaus an der Oberfläche erreichen mit zunehmender Bedeckung ein Plateau. Die Schottky-Barrierenhöhen für die beiden untersuchten Grenzflächen ergeben sich zu: (i)  $\Phi_{B,p}(\text{Si}(111)7 \times 7/\text{Cu}) = 0.34 \text{ eV}$  und (ii)  $\Phi_{B,p}(\text{Si}(111) : \text{GaSe}/\text{Cu}) = 0.36 \text{ eV}$ . Nach der Abscheidung des Kupfers ist die Position des Fermineaus an der Oberfläche für beide untersuchten Substrate und den sich mit der Abscheidung von Kupfer bildenden Grenzflächen identisch.

Aboelfotoh *et al.* [202, 203] haben für die Schottky-Barriere nach der Abscheidung von Kupfer auf ein n-dotiertes Silizium-Substrat in (100)-Orientierung mittels elektrischer Messungen (I/V) eine Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,n} \approx 0.60 \text{ eV}$  bestimmt. Dies entspricht somit bei einem p-dotierten Substrat einer Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,p} \approx 0.50 \text{ eV}$ . Dieser Wert weicht um  $\sim 0.15 \text{ eV}$  von den in dieser Arbeit untersuchten Si(111)/Cu-Grenzflächen ab. Tung *et al.* haben für das System Si/NiSi<sub>2</sub> die Schottky-Barrierenhöhe für Silizium-Substrate in unterschiedlicher ((111) und (100)) Orientierung bestimmt [128–130]. Hierbei hat sich ergeben, dass die Barrierenhöhe für die Silizium (111)-Oberfläche, je nach Orientierung der NiSi<sub>2</sub>-Schicht zum Silizium-Substrat, um  $\sim 0.14 \text{ eV}$  variiert [128, 130] und für eine Silizium (100)-Oberfläche sogar um bis zu  $\sim 0.4 \text{ eV}$



**Abbildung 8.18:** Entwicklung der Bindungsenergie der Volumen-Komponente der Si 2p-Emissionslinie der untersuchten Grenzflächen Si(111)7  $\times$  7/Cu und Si(111):GaSe/Cu in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der Energiedifferenz von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05 \text{ eV}$ ), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Kupfer in ML. Die gestrichelte Linie  $E_F(\text{Vol;p})$  veranschaulicht die Position des Fermineaus im Volumen des verwendeten Silizium-Substrates.

kleiner ist, als es für die Silizium (111)-Oberfläche der Fall ist [128, 129]. Die Ursache hierfür liegt laut den Autoren in der unterschiedlichen atomaren Struktur der verschiedenen Grenzflächen, sodass davon ausgegangen werden muss, dass die Schottky-Barrierenhöhe maßgeblich von der atomaren Struktur der Grenzfläche mitbestimmt wird. Sullivan *et al.* haben für das System Si/CoSi<sub>2</sub> ähnliches beobachtet [217]. Hier werden ebenfalls Variationen in der Schottky-Barrierenhöhe von bis zu  $\sim 0.4$  eV festgestellt, die von den Autoren auf strukturelle Unterschiede (Defekte oder Inhomogenitäten) an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Die für die Systeme Si/Ni(Co)Si<sub>2</sub> vorhandene große Variation in der Schottky-Barrierenhöhe kann somit als Erklärung dafür herangezogen werden, warum die in dieser Arbeit bestimmten Werte für die Si(111)/Cu-Grenzflächen leicht von dem in der Literatur vorhandenen Wert abweichen, da auch für die Abscheidung von Kupfer eine Silizid-Bildung an der Grenzfläche auftritt. Zudem sind für die eigenen und für die Experimente aus der Literatur Silizium-Substrate in unterschiedlicher Orientierung verwendet worden. Dies kann aufgrund der Erfahrung der Si/NiSi<sub>2</sub>-Grenzfläche zu einer erheblichen Variation der Barrierenhöhe führen. Aber auch eine unterschiedliche Orientierung der sich bildenden Silizid-Schicht kann zusätzlich zu der beobachteten Abweichung der bestimmten Barrierenhöhen von den Literaturwerten beitragen.

## 8.5 Die Grenzfläche Si(111):GaSe/In

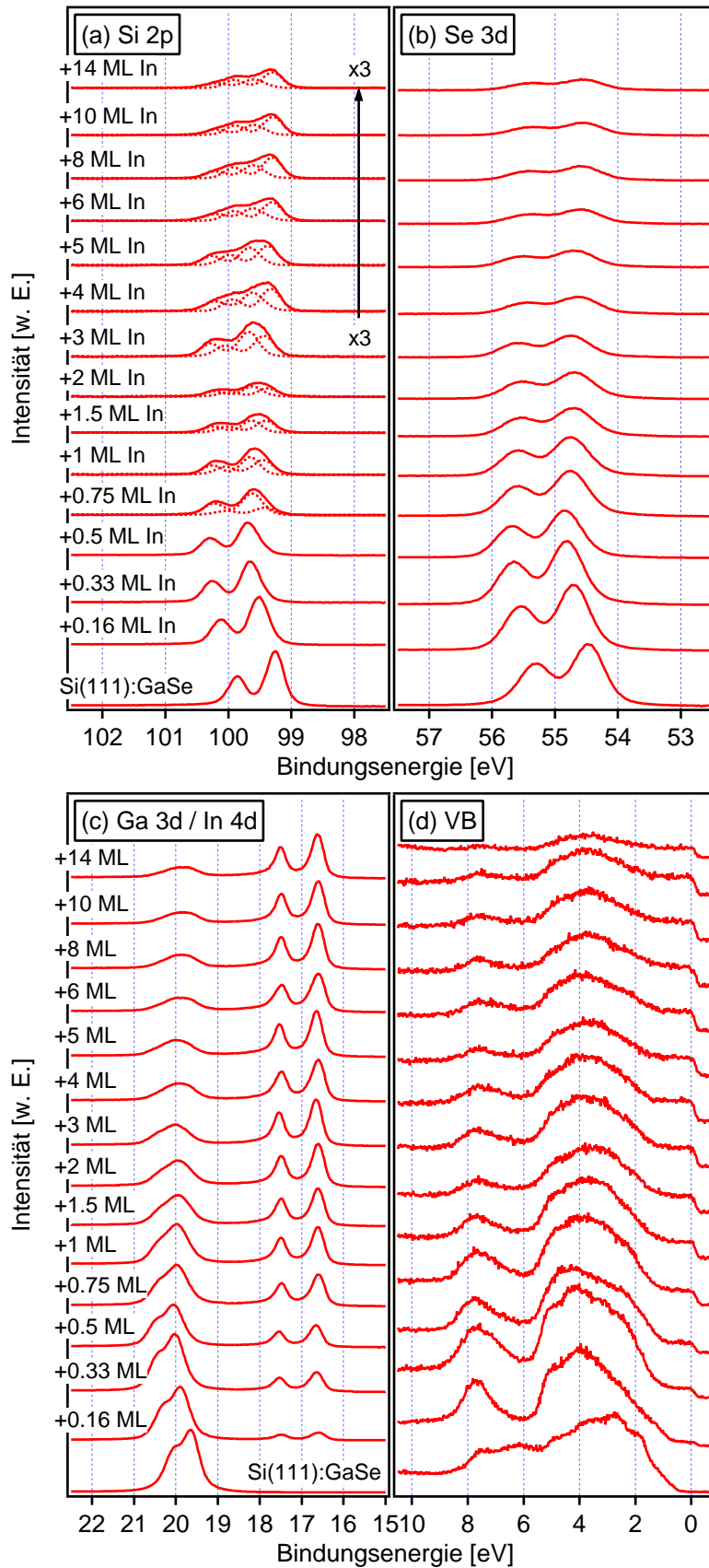
### 8.5.1 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 8.19 zeigt die Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d- und In 4d-Rumpfniveaus sowie (d) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von Indium auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche. Die Emissionen des Si(111):GaSe Substrates haben die für diese Oberfläche charakteristische Form, wobei deren Bindungsenergien von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.25$  eV,  $E_B(\text{Se } 3d_{5/2}) = 54.46$  eV und  $E_B(\text{Ga } 3d_{5/2}) = 19.63$  eV zeigen, dass die Passivierung der Silizium (111)-Oberfläche in Flachbandsituation hier nicht ideal gelungen ist.

Die Form der Si 2p-Emissionslinie des Si(111):GaSe-Substrates bleibt für alle Bedeckungen mit Indium erhalten und verliert zu Beginn der Abscheidung sehr schnell an Intensität. Dagegen ist für Bedeckungen größer  $\sim 2$  ML nur noch eine langsame Abnahme der Intensität zu erkennen (siehe Abbildung 8.19 (a)). Die Bindungsenergie der Linie verschiebt sich mit dem Beginn der Abscheidung von Indium zunächst um  $\sim 0.43$  eV zu höheren Energien und erreicht mit einer Bedeckung von  $\sim 0.5$  ML ein Maximum. Bis zu dieser Bedeckung ist die Si 2p-Emission auf eine einzelne Komponente zurückzuführen. Für höhere Bedeckungen ist in der Si 2p-Emission dagegen eine zusätzliche um  $\sim 0.28$  eV zu kleineren Energien verschobene niederenergetische Komponente zu erkennen, die mit einer Bedeckung von  $\sim 1$  ML die gleiche Intensität annimmt, wie die zuvor schon vorhandene höherenergetische Komponente. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität beider Komponenten gleichmäßig ab, wobei sich die energetische Lage der Si 2p-Emission nur unwesentlich ändert und die Bindungsenergie der höherenergetischen Komponente um einen Wert von  $E_B(\text{Si } 2p_{3/2}) = 99.65$  eV schwankt. Ab einer Bedeckung von  $\sim 6$  ML gewinnt die niederenergetische Komponente in der Si 2p-Emissionslinie an Dominanz.

Die Se 3d- und die Ga 3d-Emissionslinien des Substrates zeigen einen zur Si 2p-Emissionslinie parallelen Verlauf der Intensitäten und der Bindungsenergien (siehe Abbildung 8.19 (b) und (c)). Die ab einer Bedeckung größer  $\sim 0.5$  ML auftretende niederenergetische Komponente ist für diese Emissionslinien hier jedoch nicht zusätzlich dargestellt.





**Abbildung 8.19:** Photoelektronen-Spektren der (a) Si 2p-, (b) Se 3d-, (c) Ga 3d und In 4d-Rumpfniveaus sowie (d) die Emissionen des Valenzbandes nach der Abscheidung von Indium auf eine p-Si(111):GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Anregung der Spektren erfolgt mit Synchrotron-Strahlung einer Energie von  $h\nu = 240$  eV. Die Intensitäten der Spektren sind auf den Ringstrom des Speicherrings normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den aus den Anpassungen bestimmten Komponenten.

Die In 4d-Emissionslinie ist für alle Bedeckungen auf die Emission von Atomen in identischer chemischer Umgebung zurückzuführen und die energetische Lage der In 4d-Emission ist charakteristisch für metallisches Indium. Die Intensität der Linie nimmt kontinuierlich zu, bis ab einer Bedeckung von  $\sim 3$  ML ein Plateau erreicht wird (siehe Abbildung 8.19 (c)). Die Bindungsenergie der Linie verschiebt sich beginnend bei  $E_B(\text{In } 4d_{5/2}) = 16.60 \text{ eV}$  zunächst um  $\sim 0.07 \text{ eV}$  zu höheren Energien und erreicht mit einer Bedeckung von  $\sim 0.5$  ML ein Maximum. Nach dessen Überschreitung pendelt sich die Energie der Linie auf einen Wert von  $E_B(\text{In } 4d_{5/2}) = 16.62 \text{ eV}$  ein. Diese energetische Lage weicht leicht von der Bindungsenergie von  $E_B(\text{In } 4d_{5/2}) = 16.70 \text{ eV}$  ab, wie sie für metallisches Indium zu erwarten wäre [58].

Die Emissionen des Valenzbandes der Substratoberfläche werden mit zunehmender Bedeckung schwächer und zeigen keine neuen markanten Strukturen, wie es für die Emission von reinem Indium zu erwarten ist (siehe Abbildung 8.19 (f)). Die von Beginn der Abscheidung von Indium auftretende Fermikante liegt jedoch nicht bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 0 \text{ eV}$ , wie es für eine metallische Phase zu erwarten wäre, sondern ist leicht zu kleineren Energien verschoben. Diese energetische Verschiebung der Valenzbandemissionen und die ebenfalls für das In 4d-Rumpfniveau beobachtete niederenergetische Verschiebung gegenüber der zur erwartenden Energie für metallisches Indium geben einen Hinweis darauf, dass für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In eine Photospannung an der Oberfläche vorliegt [218].

## 8.5.2 Diskussion

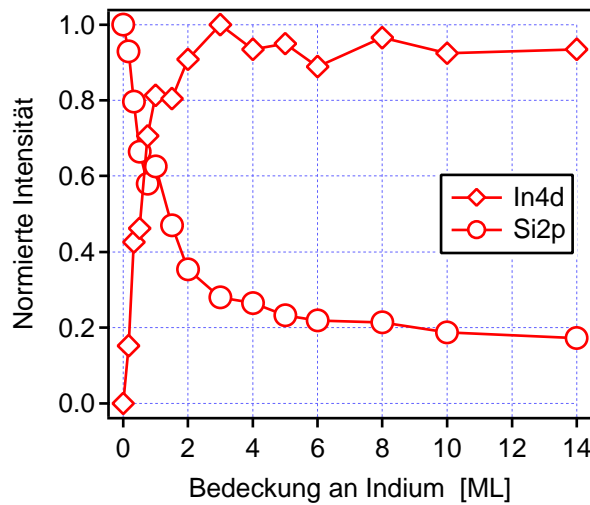
### Reaktivität der Grenzfläche

Aus der Abschätzung der Reaktivität (siehe Tabelle 8.1) ist für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In keine Reaktion zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem Substrat zu erwarten. Die berechnete Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R^4 = +0.40 \text{ eV/Atom}$  entspricht zwar genau der angenommenen kritischen Reaktionsenthalpie, doch da für diese Grenzfläche sowohl die Bindungsenthalpie für die Legierungsbildung als auch für die Lösungsbildung größer als Null ist, erscheint eine Reaktion energetisch sehr unwahrscheinlich, obwohl die Bindungsenthalpie von InSe relativ groß ist. Somit müssen die in den Photoelektronenspektren in den Substratemissionen bei Bedeckung größer  $\sim 0.5$  ML auftretenden niederenergetischen Emissionen auf eine andere Ursache als eine Reaktion an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Eine Reaktion an der Grenzfläche kann ebenfalls aufgrund der In 4d- und der Valenzbandemissionen ausgeschlossen werden, da diese keine Anzeichen für eine andere Phase als metallisches Indium geben.

Daraus folgt, dass die Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber der Abscheidung von Indium stabil ist und die mit der Adsorption von Indium auf der Oberfläche frei gesetzte Energie nicht ausreicht, um eine Reaktion an der Grenzfläche zu induzieren, wie es z.B. bei der Abscheidung von Gold der Fall ist. Dies ist ein erstes Anzeichen dafür, dass die Indiumatome nur schwach an das Substrat gebunden werden und somit eine hohe Beweglichkeit auf der Oberfläche besitzen. Diese Eigenschaft erklärt auch, warum es für diese Grenzfläche bisher nicht gelungen ist, stabile Bilder mit der Rastertunnelmikroskop aufzunehmen.

### Wachstumsverhalten und Morphologie der Grenzfläche

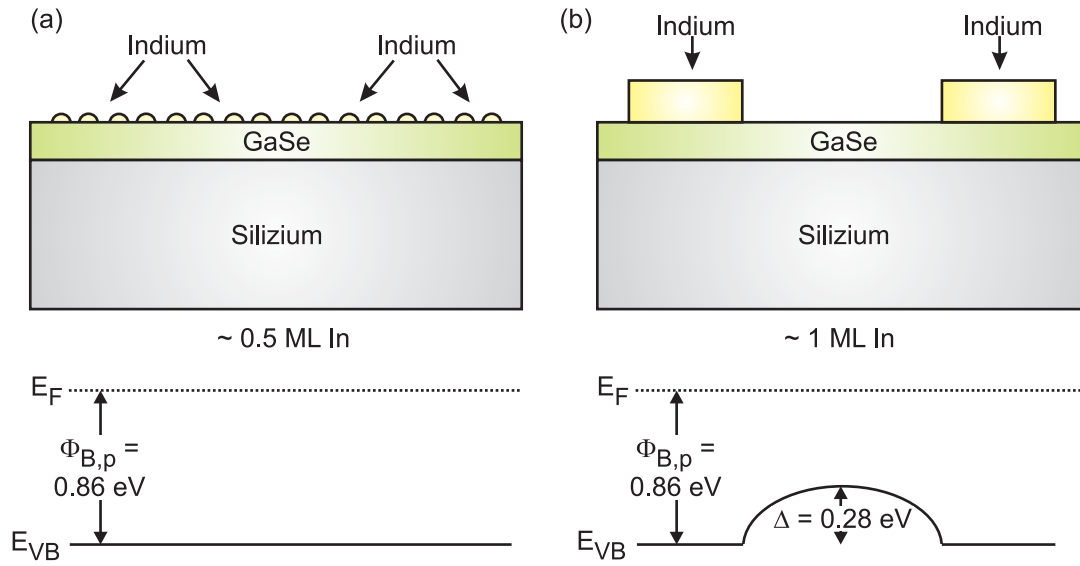
Abbildung 8.20 zeigt den Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p- und der In 4d-Photoemissionslinien, aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Indium nach der Abscheidung auf die Si(111):GaSe-Oberfläche. Bis zu einer Bedeckung von  $\sim 0.75$  ML ist ein steiler Abfall der Intensität der Substrat-Emission und umgekehrt die steile Zunahme der Intensität der aufwachsenden Schicht zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn große Teile der Oberfläche homogen mit Indium bedeckt werden und zunächst eine lateral gleichmäßige



**Abbildung 8.20:** Verlauf der normierten Intensitäten der Si 2p- und der In 4d-Photoemissionslinien, aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Indium in ML nach der Abscheidung auf die Si(111):GaSe-Oberfläche.

Ausdehnung des Indiums in Form einzelner Atome oder kleiner Inseln von nur wenigen Atomen stattfindet. Für höhere Bedeckung ändert sich der Wachstumsmodus und die Intensitäten der Emissionen nehmen deutlich langsamer ab (Si 2p) bzw. zu (In 4d), sodass angenommen werden kann, dass hier ein Wachstum größerer Indium-Inseln stattfindet, deren laterale Ausdehnung nur langsam zunimmt. Zusätzlich tritt mit dem Wechsel des Wachstumsmodus ein leichter Sprung in der Intensität von Substrat und aufwachsender Schicht auf, der auf eine Veränderung der Morphologie an der Oberfläche hinweist. Als Ursache hierfür kann angenommen werden, dass sich bei ausreichender Bedeckung die zu Beginn vorliegenden einzelnen Atome und kleinen Inseln aus Indium miteinander vereinen und eine geringere Anzahl große Indium-Inseln bilden. Dies hat zur Folge, dass der mit Indium bedeckte Bereich der Substratoberfläche kleiner wird und deshalb eine Zunahme der Intensität der Substratmission stattfindet, auch wenn zusätzliches Indium abgeschieden wird. Die Änderung der Morphologie der Indiumatome bedingt zusätzlich, dass sich der Abstand zwischen den mit Indium bedeckten Bereichen der Oberfläche erheblich vergrößert. Dies ist ein weiterer Beleg für die hohe Beweglichkeit der Indiumatome auf der Si(111):GaSe-Oberfläche. Dieses Verhalten kann auf folgende Ursachen zurückgeführt werden. Die zu Beginn vorhandenen einzelnen Indium-Atome und die kleinen Inseln von nur wenigen Indium-Atomen werden aufgrund des Ladungstransfers über die Grenzfläche partiell ionisiert ( $\delta^+$ ) und stoßen sich gegenseitig ab. Dies ergibt die zuvor beschriebene lateral homogene Bedeckung der Substrat-Oberfläche mit Indium. Nimmt die Menge an Indium auf der Oberfläche zu, wird ab einer bestimmten kritischen Bedeckung der Abstand der Indium-Atome so gering, dass der aufgrund der mit der Kondensation der Indium-Atomen zu größeren Inseln erreichte Energiegewinn der gegenseitigen Abstoßung der Indium-Atome überwiegt. Abbildung 8.21 stellt ein schematisches Modell der Grenzfläche Si(111):GaSe/In für Bedeckungen von  $\sim 0.5$  ML (a) und  $\sim 1$  ML (b) an Indium dar.

Der Verlauf der Intensitäten der Photoemissionslinien korreliert mit dem Auftreten der niederenergetischen Komponente in den Substrat-Emissionslinien, sodass die zusätzliche Komponente auf die Änderung der Morphologie der Oberfläche bzw. der Anordnung der Indiumatome auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Die zu Beginn der Abscheidung (bis  $\sim 0.5$  ML an Indium) vorhandenen Substratmissionen in Form einzelner Komponenten bestätigen, dass die Indiumatome sich zunächst als einzelne Atome oder kleine Inseln von nur wenigen Atomen anordnen und die Si(111):GaSe-Oberfläche homogen bedecken. Da die Breite der Substratmission sich



**Abbildung 8.21:** Schematische Darstellung der Grenzfläche Si(111):GaSe/In sowie des Potentialverlaufs an der Oberfläche in Form des Abstandes zwischen dem Fermi-niveau und dem Valenzbandmaximum: (a) Bis zu einer Bedeckung von  $\sim 0.5$  ML liegen einzelne Indium-Atome oder kleine Inseln aus wenigen Indium-Atomen vor, deren Abstand geringer als die Ausdehnung der Raumladungszone ist. (b) Für größere Bedeckungen von  $\sim 1$  ML bilden sich Indiuminseln mit großem Abstand, die einen lateral inhomogenen Potentialverlauf über die Oberfläche zur Folge haben.

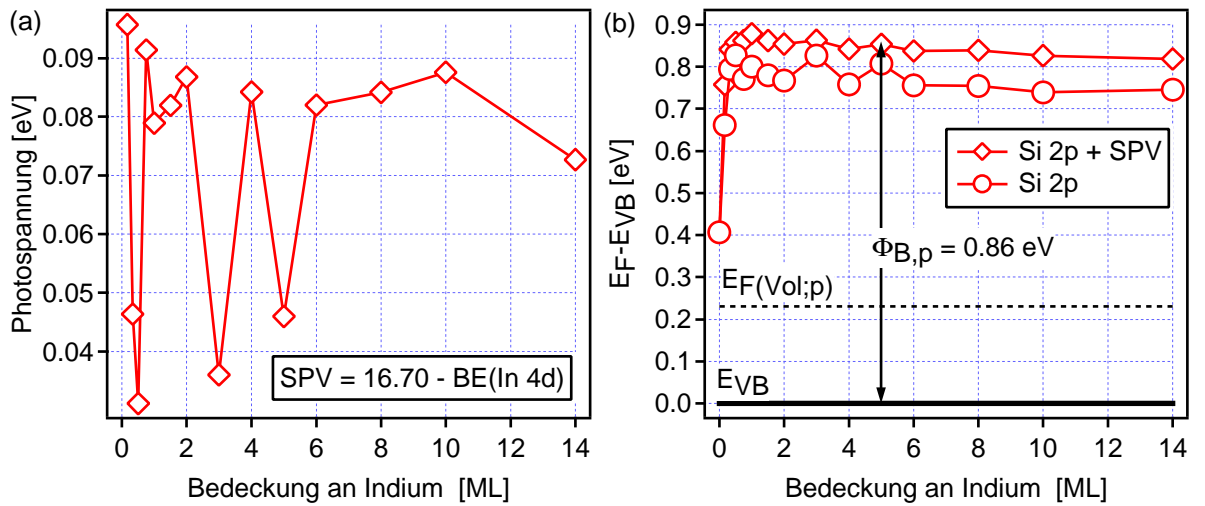
nicht wesentlich verändert, kann angenommen werden, dass der Abstand zwischen den mit Indium bedeckten Bereiche der Oberfläche deutlich geringer ist, als die Ausdehnung der Raumladungszone im Substrat und ein lateral homogenes Potential an der Oberfläche vorliegt, also der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum über die Oberfläche konstant ist (siehe Abbildung 8.21 (a)). Die parallele Verschiebung der Emissionslinien zu höheren Energien ist allein die Folge der durch das abgeschiedene Metall im Substrat induzierten Bandverbiegung.

Die für höhere Bedeckung (größer  $\sim 0.75$  ML an Indium) auftretende Inselbildung hat zur Folge, dass sich auf der Oberfläche Bereiche bilden, die ein unterschiedliches Potential besitzen. Dieses Verhalten für inhomogene Bedeckungen von Halbleiter-Oberflächen und der damit verbundenen Einfluss auf die Barrierenbildung ist ein aus der Literatur bekanntes Phänomen [219–221]. Die für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In in den Substrat-Emissionen zusätzlich auftretende niederenergetische Komponente ist auf die nicht mit Indium bedeckten Bereiche der Substratoberfläche zurückzuführen. In diesen Bereichen hat sich nicht die vollständige Bandverbiegung ausgebildet, wie es für die mit Indium bedeckten Bereiche der Oberfläche der Fall ist. Dies hat zur Folge, dass die Emissionen dieser nicht mit Inseln bedeckten Flächen zu kleineren Energien verschoben sind und als zusätzliche Komponenten in den Emissionslinien auftauchen. Dies zeigt, dass der Abstand der Inseln auf der Oberfläche in der Größenordnung der Ausdehnung der Raumladungszone im Silizium-Substrat liegt, also ein lateral inhomogener Potentialverlauf existiert und der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum über die Oberfläche variiert (siehe Abbildung 8.21 (b)). Für Bedeckungen größer  $\sim 6$  ML gewinnt die niederenergetische Komponente der nicht bedeckten Substratoberfläche in der Si 2p-Emissionslinie an Dominanz. Die mit Indium bedeckten Bereiche sind hier nicht mehr für die Photoelektronen aus dem Substrat transparent, da die Höhe der Inseln die Austrittstiefe der Elektronen überschreitet.

### Elektronische Eigenschaften der Grenzfläche

Die für die Analyse der Oberfläche verwendete Synchrotronstrahlung kann zu der Ausbildung einer Photospannung an der Oberfläche führen. Dies ist ein aus der Literatur bekanntest Phänomen und für die Abscheidung unterschiedlicher Metalle auf verschiedene Halbleiter-Oberflächen untersucht worden [55, 218, 219, 222]. Mit der Beleuchtung eines Halbleiter/Metall-Kontaktes durch Synchrotronstrahlung werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die durch das aufgrund der Raumladungszone vorhandene elektrische Feld voneinander getrennt werden. Da die so erzeugten Ladungsträger nicht abfließen können, baut sich eine Spannung zwischen Rückkontakt und Oberfläche auf, die als Oberflächen-Photospannung (SPV - “surface photo voltage”) bezeichnet wird.

Die durch die Synchrotronstrahlung erzeugte Photospannung kann für die hier untersuchte Grenzfläche Si(111):GaSe/In anhand des In 4d-Rumpfniveaus bestimmt werden. Die Bindungsenergie der In 4d-Emission ist dabei um die Photospannung gegenüber der Bindungsenergie für metallisches Indium ( $E_B(\text{In } 4d_{5/2}) = 16.70 \text{ eV}$ ) zu kleineren Energien verschoben. Abbildung 8.22 (a) zeigt den Verlauf der Photospannung, berechnet nach  $\text{SPV} = 16.70 \text{ eV} - E_B(\text{In } 4d_{5/2})$ , aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Indium nach der Abscheidung von Indium auf die Si(111):GaSe-Oberfläche. Bis zu einer Bedeckung von  $\sim 0.5 \text{ ML}$  an Indium nimmt die Photospannung kontinuierlich ab und verschwindet nahezu vollständig. Diese Abnahme der Photospannung kann wie folgt erklärt werden. Die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters parallel zur Oberfläche ist von der sich bildenden Randschicht abhängig und kann sich von der des Volumens unterscheiden [5]. Für den Fall einer Anreicherungsrand-schicht oder einer starken Inversionsrand-schicht erhöht sich die Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche, wohingegen für eine Verarmungsrand-schicht die Leitfähigkeit geringer wird. Für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In bildet sich für die homogen mit Indium-Atomen und kleinen Indium-Inseln



**Abbildung 8.22:** (a) Verlauf der Oberflächen-Photospannung (SPV), berechnet nach  $\text{SPV} = 16.70 \text{ eV} - E_B(\text{In } 4d_{5/2})$  aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Indium in ML nach der Abscheidung auf die Si(111):GaSe-Oberfläche. (b) Entwicklung der Bindungsenergie der Volumen-Komponente der Si 2p-Emissionslinie der untersuchten Grenzfläche Si(111):GaSe/In in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der Energiedifferenz von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05 \text{ eV}$ ), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Indium in ML. Dargestellt ist der Energieverlauf mit und ohne Korrektur durch die Oberflächen-Photospannung. Die gestrichelte Linie  $E_F(\text{Vol;p})$  veranschaulicht die Position des Fermi-niveaus im Volumen des verwendeten Silizium-Substrates.

bedeckte Oberfläche ( $\sim 0.5$  ML an Indium) eine Inversionsrandschicht an der Oberfläche aus (siehe Abbildung 8.23 (b)). Das Substrat besitzt parallel zur Oberfläche eine gegenüber dem Volumen erhöhte Leitfähigkeit. Dies erlaubt es den Ladungsträgern einen längeren Weg zurückzulegen, sodass bei gleicher Defektdichte die Rekombinationswahrscheinlichkeit zunimmt. Dies führt zu einer Zunahme der Rekombination von durch die Synchrotronstrahlung erzeugten Ladungsträgern wodurch die Photospannung abnimmt. Mit der Veränderung des Wachstumsmodus und der Morphologie des Indiums auf der Oberfläche für Bedeckung größer  $\sim 0.75$  ML steigt die Photospannung erneut an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in Folge der Bildung von großen Indium-Inseln laterale Inhomogenitäten entstehen und zwischen den Inseln die Bandverbiegung lokal geringer wird. Dies führt zur Aufhebung der Inversionsrandschicht. Die Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche wird in diesen Bereichen kleiner und die Rekombinationswahrscheinlichkeit der durch die Synchrotronstrahlung induzierten Ladungsträger nimmt wieder ab.

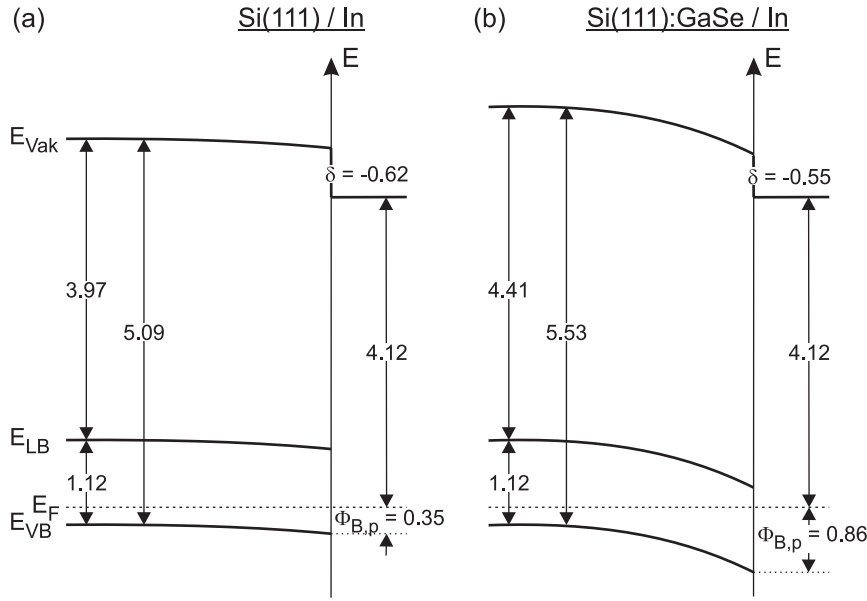
Die Photospannung nimmt für die weitere Abscheidung von Indium einen nahezu konstanten Wert von  $SPV \approx 0.08$  eV an, wobei die Schwankungen für die Bedeckungen von  $\sim 3$  bzw. 5 ML darauf hindeuten, dass sich mit der weiteren Abscheidung von Indium zwischenzeitlich auch wieder kleine Inseln aus Indium zwischen den großen Inseln auf der Oberfläche bilden, welche die laterale Leitfähigkeit temporär erhöhen, sich aber mit der weiteren Abscheidung von Indium wieder an die großen Inseln anlagern. Dieses Verhalten wird auch durch die in Abbildung 8.22 (b) erkennbare Zunahme der Bindungsenergie der Si 2p-Emission (ohne der Korrektur durch die Photospannung) für die entsprechenden Bedeckungen bestätigt.

Wie für die zuvor diskutierten Grenzflächen erfolgt auch hier die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften anhand der Betrachtung der sich mit der Abscheidung von Indium auf die Si(111):GaSe-Oberfläche bildenden Schottky-Barriere. Abbildung 8.22 (b) zeigt die Entwicklung der Bindungsenergie der Volumen-Komponente der Si 2p-Emissionslinie der untersuchten Grenzfläche Si(111):GaSe/In in Bezug auf das Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VB}$  (nach Abzug der Energiedifferenz von  $E_B^{VB}(\text{Si } 2p_{3/2}) = 98.85 \pm 0.05$  eV, siehe Tabelle 4.6 auf Seite 52), aufgetragen gegenüber der nominellen Bedeckung an Indium. Dargestellt ist der Energieverlauf mit und ohne Korrektur durch die Oberflächen-Photospannung der höherenergetischen Komponente in der Si 2p-Emission, welche die vollständige Bandverbiegung im Silizium-Substrat widerspiegelt. Die Schottky-Barrierenhöhe ergibt sich aus der Verschiebung der Bindungsenergie des Si 2p-Rumpfniveaus, wenn diese um die Photospannung korrigiert wird. Die korrigierte Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche erreicht mit der Bedeckung von  $\sim 0.5$  ML an Indium ein Plateau und die Barrierenhöhe beträgt  $\Phi_{B,p}(\text{Si(111) : GaSe/In}) = 0.86 \pm 0.02$  eV. Die Barrierenbildung ist für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In mit einer Bedeckung von  $\sim 0.5$  ML an Indium abgeschlossen und alle weiteren Bindungsenergieverschiebungen der Photoemissionslinien werden allein durch die Oberflächen-Photospannung verursacht.

### 8.5.3 Vergleich der Grenzflächen Si(111):GaSe/In und Si(111) $7 \times 7$ /In

Für die Grenzfläche Si(111) $7 \times 7$ /In wird in der Literatur das Wachstum von Indium nach einem typischen Stranski-Krastanov-Mechanismus beschrieben (siehe Kapitel 8.2.3), ohne dass eine Reaktion an der Grenzfläche auftritt. Die Schottky-Barrierenhöhe für diese Grenzfläche, bestimmt mittels der Photoemission, wird für ein p-dotiertes Silizium-Substrat in (113)-Orientierung mit  $\Phi_{B,p}(\text{Si(111)/In}) = 0.35$  eV angegeben [178].

Aus den zuvor diskutierten Ergebnissen für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In ist bekannt, dass mit der Abscheidung von Indium keine Reaktion stattfindet und die GaSe von der Waals-Terminierung der Silizium (111)-Oberfläche erhalten bleibt. Das Wachstumsverhalten von Indium auf dem Si(111):GaSe-Substrat unterscheidet sich jedoch von dem Wachstum auf der



**Abbildung 8.23:** Oberflächen-Energie-Banddiagramm nach der Ausbildung der vollständigen Barriere: (a) Die Grenzfläche Si(111)/In und (b) die Grenzfläche Si(111):GaSe/In.

Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche. Das hier letztlich beobachtete starke Inselwachstum kann mit einem Volmer-Weber-Mechanismus beschrieben werden und verdeutlicht erneut die schwache Bindung der Indiumatome zur GaSe von der Waals-Oberfläche. Aufgrund des Ausbleibens einer Reaktion an der Grenzfläche kann eine Modifikation der Schottky-Barrierenhöhe erwartet werden. Dies wird von der für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In ermittelten Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,p}(\text{Si(111) : GaSe/In}) = 0.86 \pm 0.02 \text{ eV}$  bestätigt. Die Schottky-Barrierenhöhe der Grenzflächen Si(111):GaSe/In und Si(111)  $7 \times 7$ /In wird somit durch das Einbringen der GaSe von der Waals-Terminierung als Zwischenschicht um einen Betrag von  $\Delta\Phi_{B,p} \approx 0.50 \text{ eV}$  modifiziert.

Leider war zum Zeitpunkt der Grenzflächen-Experimente keine Messung der Austrittsarbeiten (mittels UPS) möglich, sodass eine Aussage über die Existenz und die Größe eines Dipol-sprungs an der Grenzfläche nur auf der Grundlage von Literaturwerten getroffen werden kann<sup>8</sup>. Da für die Grenzflächen Si(111)/In und Si(111):GaSe/In keine Reaktion an der Grenzfläche bekannt ist bzw. beobachtet wird, kann hier angenommen werden, dass die Änderungen der Potentiale an der Halbleiter-Oberfläche allein auf eine durch den Ladungstransfer vom abgeschiedenen Metall in den Halbleiter induzierte Bandverbiegung im Silizium-Substrat zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass sich nur die Austrittsarbeit des Halbleiters verändert und das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität unverändert bleiben. Eine aufgrund von Relaxations- und Rekonstruktionsprozessen an der Oberfläche mögliche Änderung der Oberflächenpotentiale wird in dieser Abschätzung jedoch nicht berücksichtigt. Abbildung 8.23 stellt die energetische Situation der Grenzfläche Si(111)/In (a) und Si(111):GaSe/In (b) in Form eines Oberflächen-Energie-Banddiagramms unter der Annahme folgender Größen dar: (i) Die Ionisationspotentiale der verwendeten Substratoberflächen betragen  $I_P(\text{Si(111)} 7 \times 7) = 5.09 \text{ eV}$  und  $I_P(\text{Si(111) : GaSe}) = 5.53 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 5.7 auf Seite 70). (ii) Die Austrittsarbeit von metallischem Indium beträgt  $\Phi(\text{In}) = 4.12 \text{ eV}$  [144]. Unter Verwendung dieser Annahmen ergibt sich

<sup>8</sup>Für die reaktiven Silizium/Metall-Grenzflächen (Gold und Kupfer) ist auf eine solche Abschätzung auf der Grundlage von Literaturwerten verzichtet worden. Grund hierfür ist, dass die Potentiale einer Halbleiter-Oberfläche ( $\Phi$ ,  $\chi$ ,  $I_P$ ) von der atomaren Struktur der Oberfläche bestimmt werden, sodass diese Größen für die reaktiven Grenzflächen nicht zugänglich sind, bzw. die aus der Literatur bekannten Austrittsarbeiten der reinen Metalle nicht herangezogen werden können.

somit für beide Grenzflächen ein Dipolsprung in ähnlicher Höhe von  $\delta$  (Si(111)/In) =  $-0.62$  eV und  $\delta$  (Si(111) : GaSe/In) =  $-0.55$  eV.

Der negative Dipolsprung der Grenzfläche Si(111)/In kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Grenzflächenbildung die freien Bindungen der Silizium-Oberflächenatome über eine Bindung zu Indium-Atomen abgesättigt werden. In Übereinstimmung mit der geringeren Elektronegativität von Indium ( $X_{\text{Si}} = 1.9$  und  $X_{\text{In}} = 1.78$  [185]) findet an der Grenzfläche ein Ladungstransfer vom Indium ( $\delta^+$ ) zum Silizium ( $\delta^-$ ) statt. Dies hat einen negativen Grenzflächendipol zur Folge. Der für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In ebenfalls vorhandene negative Dipolsprung hat eine andere Ursache. Der Ladungstransfer vom Indium in den Halbleiter führt auf der Seite des Metalls zur einer Lokalisierung positiver Ladungen an der Grenzfläche ( $\delta^+$ ). Die entsprechend notwendige negative Gegenladung auf der Seite des Halbleiters ( $\delta^-$ ) ist sehr wahrscheinlich auf die Bildung metallinduzierter Bandlückenzustände zurückzuführen, wie sie nach der MIGS-Theorie aufgrund der Ankopplung der Wellenfunktion des Metalls an die Wellenfunktion des Halbleiters verursacht werden.

Aufgrund der Tatsache, dass der Dipolsprung für die Grenzflächen Si(111):GaSe/In und Si(111)/In nahezu identisch ist, muss als Ursache für die beobachtete Modifikation der Schottky-Barrierenhöhe die unterschiedliche Elektronenaffinität der verwendeten Substratoberfläche angenommen werden. Die Si(111):GaSe-Oberfläche besitzt in Bezug zur Si(111)7  $\times$  7-Oberfläche einen zusätzlichen Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.45$  eV (siehe Kapitel 5.4). Die Differenz in der Elektronenaffinität entspricht fast genau der beobachteten Modifikation der Barrierenhöhe von  $\Delta\Phi_{B,p} \approx 0.50$  eV. Die van der Waals-Terminierung der Silizium-Oberfläche hebt demnach die für Silizium/Metall-Grenzflächen bekannte Pinning-Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche auf. Das Auftreten des negativen Grenzflächendipols lässt jedoch den Schluss zu, dass auch hier metallinduzierte Bandlückenzustände existieren, die negative Ladungen tragen. Offensichtlich ist der Einfluss dieser Zustände auf ein Pinning des Fermi-niveaus an der Oberfläche für das GaSe van der Waals-terminierte Substrat gering. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Eindringtiefe dieser Zustände in die Energielücke des Silizium für die Si(111):GaSe-Oberfläche anders ist. Die Eindringtiefe der Zustände beträgt  $\sim 5$  Å, wobei für Halbleiter mit einer größeren Energielücke, z.B. GaSe<sup>9</sup>, die Zustandsdichte schneller abnimmt, also die Eindringtiefe kleiner ist. Unter Berücksichtigung einer Dicke von  $d \approx 3.5$  Å der GaSe van der Waals-Terminierung der Silizium (111)-Oberfläche und einer größeren Energielücke von GaSe kann davon ausgegangen werden, dass die aufgrund des abgeschiedenen Metalls induzierten Zustände innerhalb der GaSe van der Waals-Terminierung nahezu vollständig abgeklungen sind und somit für die Si(111):GaSe-Oberfläche nur eine sehr geringe Dichte von metallinduzierten Bandlückenzuständen in der Energielücke des Siliziums existiert. Die genaue Ursache für die damit verbundene Änderung der Pinning-Position ist jedoch nicht klar und bedarf weiterer Untersuchungen, z.B. mittels elektrischer Messungen.

## 8.6 Beurteilung der Grenzflächenbildung mit Metallen

Die Struktur der Grenzflächen Si(111)/Au und Si(111)/Cu ist für beide verwendeten Substrate (Si(111)7  $\times$  7 und Si(111):GaSe) letztlich sehr ähnlich. Für beide Substrate kommt es zu einer

---

<sup>9</sup>Die genau Energielücke der GaSe van der Waals-Terminierung ist nicht bekannt. Es kann jedoch angenommen werden, dass diese mindestens der Energielücke des Volumenmaterials GaSe ( $E_G = 2.03$  eV) entspricht. Klein *et al.* [35] haben z.B. festgestellt, dass die Energielücke des Schichtgitter-Chalkogenides WS<sub>2</sub> für eine einzelne Monolage größer ist als die eines Kristalls, da die Wechselwirkung der Schichten untereinander wegfallen. Diese Tatsache könnte dazu führen, dass auch die Energielücke der GaSe van der Waals-Terminierung größer ist als die des Volumenmaterials GaSe.



Grenzflächenreaktion unter der Bildung reaktiver Phasen, wobei im Falle der mit GaSe terminierten Substrat-Oberflächen neben dem Silizid-artigen Film auf der Oberfläche (Gold) bzw. der Silizid-Phase an der Grenzfläche (Kupfer) noch eine AuSe-artige (bzw. CuSe-artige) Phase an der Oberfläche hinzu kommt. Die mit der Reaktion frei werdenden Gallium-Atome gehen in beiden Fällen in dem abgeschiedenen Metall in Lösung, wobei die Löslichkeit von Gallium in Gold geringer ist, sodass hier zusätzlich eine Komponente von adsorbiertem metallischem Gallium an der Oberfläche vorhanden ist. Im Fall der Abscheidung von Gold besitzen die Grenzflächen für beide verwendeten Substrate eine ähnliche innere Silizium-Gold-Grenzfläche. Für die Abscheidung von Kupfer gilt in beiden Fällen, dass die Silizid-Phase die innere Grenzfläche zum Silizium-Substrat bildet, auf der dann die metallische Kupfer-Schicht aufwächst. Somit hat die GaSe van der Waals-Terminierung keinen Einfluss auf die Morphologie der Grenzflächen Si(111)/Au und Si(111)/Cu, sodass für diese keine Modifikation elektronischen Eigenschaften beobachtet wird.

Im Gegensatz dazu ist die Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber der Abscheidung von Indium stabil und es ist keine Reaktion an der Grenzfläche oder die Zersetzung der GaSe van der Waals-Terminierung zu beobachten. Es tritt ein in zwei Stufen zu unterteilendes Wachstum auf, das für höhere Bedeckung an Indium durch die Bildung von großen Inseln charakterisiert ist. Der Abstand zwischen den Inseln liegt in der Größenordnung der Ausdehnung der Raumladungszone und die verbleibende freie Substratoberfläche wird nur sehr langsam mit Indium bedeckt. Die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche Si(111):GaSe/In unterscheiden sich erheblich von denen der Grenzfläche Si(111)/In und es wird, nach Korrektur der hier vorliegenden Photospannung, eine Modifikation der Schottky-Barrierenhöhe von  $\Delta\Phi_{B,p} \approx 0.50 \text{ eV}$  beobachtet.

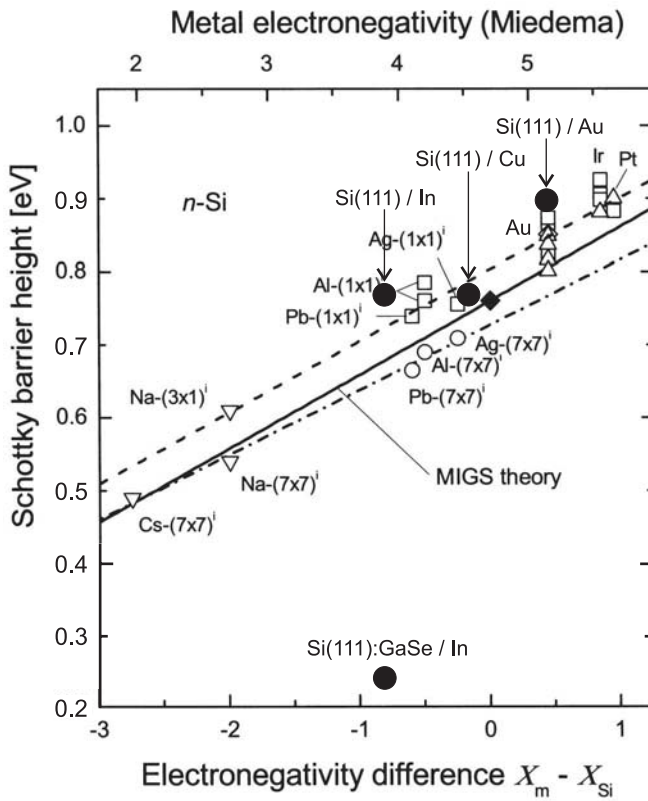
### Die Barrierenhöhen

Die Schottky-Barrierenhöhen der in dieser Arbeit untersuchten Grenzflächen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Abbildung 8.24 stellt diese Ergebnisse gegenüber der Elektronegativität (nach Miedema) der verwendeten Metalle, bzw. gegenüber der Differenz der Elektronegativitäten von Silizium und dem entsprechenden Metall dar. Für einen Vergleich mit der Literatur sind die hier bestimmten Schottky-Barrierenhöhen in ein der Literatur entnommenes Diagramm [110] eingetragen, wobei die Ausdehnung der Achsen der hier erforderlichen Ausdehnung angepasst ist. Die experimentell bestimmten Barrierenhöhen der Silizium/Metall-Grenzflächen (auch die der reaktiven Grenzflächen Si(111):GaSe/Au und Si(111):GaSe/Cu) weichen wie zu erwarten aufgrund des “Fermi level pinnings“ von dem Schottky-Modell ab ( $S \approx 0.1$  und nicht 1). Dies ist auf die durch das Metall induzierten Bandlückenzustände (MIGS) zurückzuführen (siehe Kapitel 3.2.4). Die in Abbildung 8.24 gewählte vergleichende Darstellung der Ergebnisse zeigt jedoch, dass die eigenen experimentell bestimmten Barrierenhöhen der Silizium/Metall-Grenzflächen in guter Übereinstimmung mit der Literatur und der Theorie der MIGS stehen. Die für die Grenzfläche Si(111):GaSe/In bestimmte Barrierenhöhe von  $\Phi_{B,p} = 0.86 \text{ eV}$ , dies entspricht einer Barriere von  $\Phi_{B,n} = 0.26 \text{ eV}$ , weicht jedoch erheblich von der in Abbildung 8.24 dargestellten MIGS-Theorie

**Tabelle 8.2:** Zusammenfassung der experimentell bestimmten Schottky-Barrierenhöhen der in dieser Arbeit untersuchten Silizium/Metall-Grenzflächen mit den jeweiligen Substraten. Alle Werte sind in eV angegeben.

	$\Phi_{B,p}$	$\Phi_{B,n}$		$\Phi_{B,p}$	$\Phi_{B,n}$
Si(111)/Au	0.17	0.95 <sup>b</sup>	Si(111):GaSe/Au	0.15	0.90
Si(111)/Cu	0.34	0.78 <sup>b</sup>	Si(111):GaSe/Cu	0.36	0.76 <sup>b</sup>
Si(111)/In	0.35 <sup>a</sup>	0.77 <sup>b</sup>	Si(111):GaSe/In	0.86	0.26 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Referenz [178]. <sup>b</sup> Berechnet nach  $\Phi_{B,n} = 1.12 - \Phi_{B,p}$ .



**Abbildung 8.24:** Darstellung der Schottky-Barrierenhöhen der in dieser Arbeit untersuchten Silizium/Metall-Grenzflächen im Vergleich zu Literaturwerten [110], aufgetragen gegenüber der Differenz (zwischen Silizium und dem entsprechenden Metall) der Elektronegativität nach Miedema. Die gestrichelten Linien stellen Anpassungen an die Literaturdaten dar (siehe hierzu Referenz [110]). Die durchgezogene Linie entspricht der Gleichung  $\Phi_{B,n}^{MIGS} = 0.76 + 0.101 \cdot (X_m - X_{Si})$  und gibt das auf die “MIGS theory“ zurückzuführende Verhalten, unter Verwendung des von Tersoff bestimmten “branch-points“ [117] für Silizium wieder.

ab. Leider hat sich das  $Si(111):GaSe$ -Substrat als nicht stabil gegenüber der Abscheidung von Gold und Kupfer erwiesen, sodass für die offensichtlich vorhandene Veränderung der Pinning-Position des Fermi-niveaus an der  $Si(111):GaSe$ -Oberfläche nur ein experimenteller Wert vorliegt. Die genaue Ursache für diese Abweichung ist aufgrund dieses einen Experimentes jedoch nicht exakt zu klären. Hierzu muss zunächst die Grenzflächenbildung weiterer nicht reaktiver Metalle mit der den entsprechenden Substratoberflächen untersucht werden.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

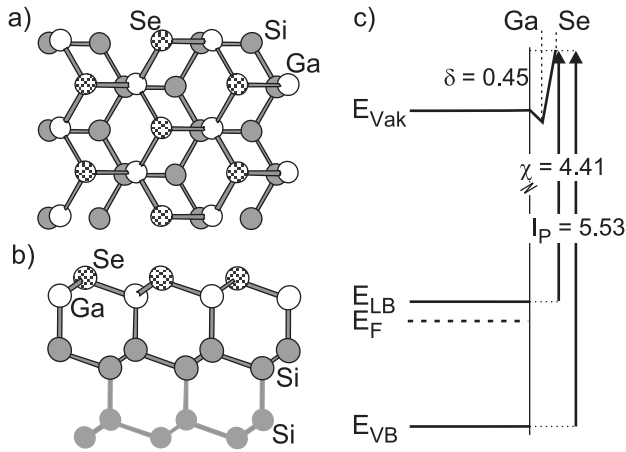
Das Ziel dieser Arbeit ist die Umsetzung des Konzeptes der Quasi-van der Waals-Epitaxie als eine neue Perspektive zur Integration reaktiver und gitterfehlangepasster Materialien in die Silizium-Technologie. Die experimentelle Charakterisierung dieses Ansatzes erfolgt in zwei aufeinander aufbauenden Abschnitten. Zunächst wird die chemische und elektronische Passivierung eines dreidimensionalen Substrates (Silizium) mittels einer ultra-dünnen Pufferschicht aus der Materialklasse der Schichtgitter-Chalkogenide (GaSe) untersucht. Die auf diese Weise modifizierte Substrat-Oberfläche (Si(111):GaSe) besitzt eine inerte van der Waals-Oberfläche und dient im Folgenden als Basis für die Deposition der gegenüber dem nicht passivierten Substrat eigentlich reaktiven und gitterfehlangepassten Materialien (verschiedenen II-VI-Verbindungshalbleitern und Metallen). Die Charakterisierung der elektronischen und chemischen Eigenschaften der Oberflächen und Grenzflächen erfolgt mit hochaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (SXPS). Diese Ergebnisse werden durch die Charakterisierung der Morphologie mit der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Rastertunnelmikroskopie (STM) ergänzt.

### Präparation der Si(111):GaSe-Oberfläche

Die Präparation der van der Waals-terminierten Si(111):GaSe-Oberfläche (siehe Abbildung 9.1 (a) und (b)) erfolgt auf zwei verschiedene Weisen bei erhöhten Substrattemperaturen, wobei sich eine Temperatur von  $T \approx 550^\circ\text{C}$  für beide Verfahren als ideal herausstellt.

Mit dem Verfahren der schrittweisen Präparation über die aufeinander folgende Abscheidung von Gallium und Selen ist es nur schwer möglich, eine vollständige Bedeckung der Substrat-Oberfläche mit der GaSe-Terminierung zu erreichen (siehe Kapitel 5). Die Ursachen hierfür liegen in der nicht vollständig geklärten und komplizierten Struktur der  $\text{Si}(111)6.3\sqrt{3} \times 6.3\sqrt{3} - R 30^\circ - \text{Ga}$ -Rekonstruktion begründet, für die eine Bedeckung von einer Monolage an Gallium angenommen wird. Offensichtlich sind in dieser Konfiguration der Si(111)–Ga-Oberfläche letztlich doch mehr als eine Monolage an Gallium vorhanden. Die anschließende Selenisierung führt zwar zu einem sukzessiven Entfernen von überschüssigen Gallium-Atomen, endet jedoch nicht mit dem Erreichen einer Bedeckung von einer Monolage an Si(111):GaSe, sondern setzt sich fort und resultiert in einer teilweisen Zersetzung der Si(111):GaSe-Oberfläche. Der Vorteil dieses Verfahrens, die Möglichkeit der detaillierten Analyse der chemischen Reaktionen und der energetischen Situation zeigt, dass die Bindungen zwischen den Silizium-Oberflächenatomen und den Gallium-Atomen der GaSe van der Waals-Terminierung nahezu unpolar sind und die Si(111):GaSe-Oberfläche in Bezug zur Si(111) $7 \times 7$ -Oberfläche einen Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.45\text{ eV}$  besitzt (siehe Abbildung 9.1 (c)). Neben der chemischen Passivierung, alle freien Bindungen der Silizium (111)-Oberfläche werden abgesättigt, gewährleistet die GaSe-Terminierung eine sehr gute elektronische Passivierung der elektronischen Zustände, die für ideal passivierte Si(111):GaSe-Oberflächen in einer Flachband-Situation resultiert (siehe Abbildung 9.1 (c)).

Das alternativ untersuchte Verfahren der Präparation über die kongruente Abscheidung von GaSe aus der Verbindung zeigt, dass überraschenderweise auch hier ein schrittweises Wachstum der Si(111):GaSe-Oberfläche stattfindet (siehe Kapitel 6). Es bildet sich zunächst eine mit Gallium terminierte Silizium-Oberfläche aus, die Konzentration an adsorbierten Gallium-Atomen

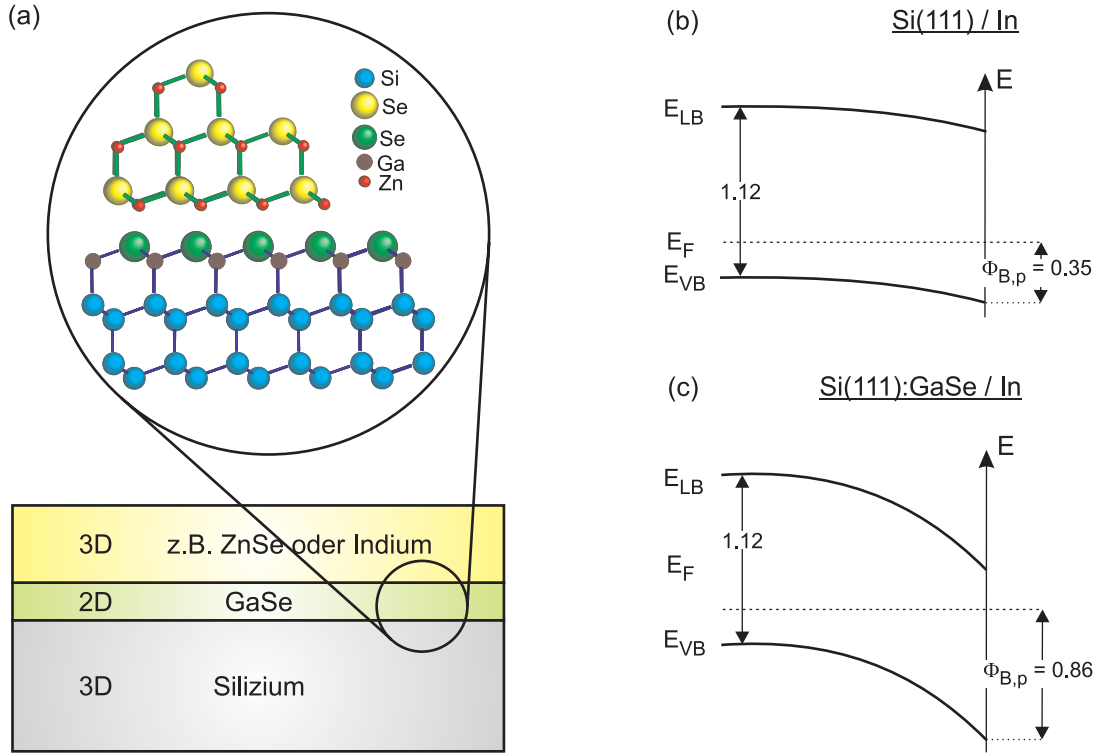


**Abbildung 9.1:** Die Si(111):GaSe-Oberfläche: (a) Strukturmodell der Oberfläche in Aufsicht, leicht zur [111]-Richtung gedreht und (b) in Seitenansicht; (c) Oberflächen-Energie-Banddiagramm der Oberfläche für ein n-dotiertes Substrat in Flachbandsituation.

erreicht annähernd eine Monolage und es bleibt nahezu kein Selen haften, bevor eine Umwandlung in die Si(111):GaSe-Oberfläche stattfindet. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Kontrolle der abgeschiedenen Menge von GaSe ausreicht, da bei idealen Substrattemperaturen nach der vollständigen Ausbildung der Si(111):GaSe-Oberfläche kein überschüssiges GaSe auf der van der Waals-Oberfläche haften bleibt. Sowohl für n- als auch p-dotierte Silizium-Substrate sind perfekt terminierte Si(111):GaSe-Oberflächen in idealer Flachbandsituation reproduzierbar herzustellen, weshalb dieses Verfahren zur Herstellung der Si(111):GaSe-Substrate für die Präparation von 3D/2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen eingesetzt wird.

### Präparation von 3D/2D/3D-Grenzflächen

Im Vergleich zu Referenzexperimenten mit einer nicht passivierten Substrat-Oberfläche (Si(111)- $7 \times 7$ ) wird demonstriert, dass die van der Waals-terminierte Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber der Abscheidung von II-VI-Verbindungshalbleitern (ZnSe, ZnS und CdS) stabil ist (siehe Kapitel 7). Das Konzept der Quasi-van der Waals-Epitaxie kann erfolgreich umgesetzt werden und die Integration dieser Kontaktmaterialien in die Silizium-Technologie ist auf der Basis dieser 3D/2D/3D-Schichtsysteme denkbar (siehe Abbildung 9.2 (a)). Die inerten Eigenschaften des Si(111):GaSe-Substrates, es existieren nur schwache Wechselwirkungen zwischen Substrat und aufwachsender Schicht, induzieren unabhängig von der Substrattemperatur ein inselförmiges Wachstum der II-VI-Verbindungshalbleiter (Volmer-Weber-Modus). Bei erhöhten Substrattemperaturen ( $150^\circ\text{C}$ ) wird ein epitaktisches Wachstum der II-VI-Verbindungshalbleiter in Form dreieckiger Pyramiden beobachtet. Die GaSe van der Waals-Terminierung bewirkt eine Modifikation der Morphologie und der Struktur der Grenzfläche. Die in den Referenzexperimenten zur Grenzflächenbildung mit der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche beobachtete Grenzflächenreaktion unter der Bildung einer ungeordneten  $\text{SiSe(S)}_x$ -artigen Grenzflächenphase, auf der ein lagenförmiges Wachstum der II-VI-Verbindungshalbleiter stattfindet (Frank van der Merwe-Modus), tritt hier nicht ein und erlaubt einen ungestörten Ladungsträgertransport über die Grenzfläche hinweg. Die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen werden von der GaSe van der Waals-Terminierung dagegen nur geringfügig beeinflusst. Die nach der Grenzflächenbildung mit der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche vorhandene Grenzflächenphase bringt einen zusätzlichen Oberflächendipol von  $\delta \sim 0.60$  eV an der Grenzfläche ein. Dieser ist dem Oberflächendipol der Si(111):GaSe-Oberfläche sehr ähnlich, sodass sich die Banddiskontinuitäten der Grenzflächen genau in der Differenz der Dipolpotentiale der verwendeten Substrat-Oberflächen ( $\sim 0.15$  eV) unterscheiden.



**Abbildung 9.2:** 3D/2D/3D-Quasi-van der Waals-Epitaxie-Grenzflächen: (a) Integration verschiedener Kontaktmaterialien (z.B. II-VI-Verbindungshalbleiter oder Indium) auf Silizium auf der Basis eines 3D/2D/3D-Schichtsystems. (b) und (c) Modifikation der Schottky-Barrierrhöhe aufgrund der eingebrachten zweidimensionalen GaSe van der Waals-Terminierung.

den. Dies hat zur Folge, dass der Grenzflächendipol letztlich für beide verwendeten Substratoberflächen nahezu identisch ausfällt.

Die Integration von Metallen (Gold, Kupfer und Indium) auf der Basis der Quasi-van der Waals-Epitaxie wird im Gegensatz dazu nur dann erreicht, wenn eine Reaktion zwischen dem Metall und der  $\text{Si(111):GaSe}$ -Oberfläche ausbleibt (siehe Kapitel 8). Die Abscheidung von Gold und Kupfer auf die  $\text{Si(111):GaSe}$ -Oberfläche führt zu einer Grenzflächenreaktion, bei der die GaSe van der Waals-Terminierung zunehmend zersetzt wird und sich eine Struktur der Grenzfläche ausbildet, wie sie auch in den Referenzexperimenten bei der Grenzflächenbildung mit der ebenfalls reaktiven  $\text{Si(111)}7 \times 7$ -Oberfläche beobachtet wird. Neben einem Silizid-artigen Film entstehen eine  $\text{Au(Cu)Se}$ -artige Phase sowie eine Komponente von adsorbiertem metallischem bzw. im abgeschiedenen Metall gelösten Gallium. Die GaSe van der Waals-Terminierung hat somit keinen Einfluss auf die Morphologie der Grenzfläche  $\text{Si(111)}/\text{Au(Cu)}$ . Auch die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen, die Schottky-Barrierrhöhen, unterscheiden sich für die beiden verwendeten Substrate nicht. Die Abscheidung von Indium führt dagegen zu keiner Reaktion an der Grenzfläche und die  $\text{Si(111):GaSe}$ -Oberfläche bleibt erhalten. Das Wachstum von Indium wird von der Bildung großer Inseln bestimmt, welche die Substratoberfläche nur sehr langsam bedecken und deren Abstand die Ausdehnung der Raumladungszone erreicht. Die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen unterscheiden sich für das van der Waals-terminierte Substrat ( $\text{Si(111):GaSe}/\text{In}$ ) erheblich von denen der nicht passivierten Oberfläche ( $\text{Si(111)}/\text{In}$ ). Es wird eine Modifikation der Schottky-Barrierrhöhe von  $\Delta\Phi_{\text{B,p}} \approx 0.50 \text{ eV}$  beobachtet (siehe Abbildung 9.2 (b) und (c)). Hier kann das Konzept der Quasi-van der Waals-Epitaxie erfolgreich

umgesetzt werden und die angestrebte 3D/2D/3D-Schichtfolge wird auch für die Grenzflächenbildung mit einem Metall realisiert.

### Ausblick

Die zuvor zusammengefassten Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der konzeptionelle Ansatz der Quasi-van der Waals-Epitaxie zur Integration unterschiedlicher Materialien in die Silizium-Technologie erfolgreich umgesetzt werden kann. Die hier gewonnen Erkenntnisse stellen eine breite Basis für weitere in verschiedene Richtungen vertiefende Arbeiten auf diesem Gebiet dar.

Die für das Wachstum der II-VI-Verbindungshalbleiter auf der Si(111):GaSe-Oberfläche beobachtete starke Tendenz zur Inselbildung könnte hinsichtlich der Herstellung von z.B. ZnS-Quantenstrukturen in Form von Quantenpunkten oder -drähten auf der Silizium-Oberfläche ausgenutzt werden. Hier besteht die Möglichkeit das Wachstum und die Form der Inseln in Bezug auf ihre Morphologie über die Variation von Substrattemperatur und Abscheiderate noch zu optimieren, wobei die optischen Eigenschaften dieser Strukturen zu überprüfen sind.

Auf der anderen Seite besteht jedoch auch das Bestreben, die starke Tendenz der II-VI-Verbindungshalbleiter zur Inselbildung zu unterbinden. Dies sollte über eine Strukturierung der Si(111):GaSe-Oberfläche möglich sein, bei der die Oberfläche des Silizium-Substrates wieder teilweise freigelegt wird. Auf diese Weise werden auf der Oberfläche Nukleationszentren geschaffen, von denen aus bei entsprechend zu optimierenden Prozessparametern ein eher lagenförmiges Wachstum der II-VI-Verbindungshalbleiter möglich sein sollte, das sich von den Nukleationszentren aus über deren Rand hinweg auf die noch mit GaSe terminierte Bereiche der Oberfläche ausbreitet. Dieser Ansatz ist ähnlich dem Verfahren des "*Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO)*", welches als eine Möglichkeit zur Verringerung der Anzahl von Defekten in der aufwachsenden Schicht im Zuge der Entwicklung der blauen Leuchtdiode erfolgreich eingesetzt wird.

Abgesehen von den zuvor genannten Optionen zur Weiterführung der in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse bleiben weitere Materialklassen, deren Stabilität gegenüber und Grenzflächenbildung mit der van der Waals-terminierten Silizium-Oberfläche es zu charakterisieren gilt. Eine Gruppe stellt hier die technologisch bedeutende Klasse der dielektrischen Oxide dar, mit deren Integration sich ein Feld für die Konstruktion neuartiger Bauelementestrukturen in kleineren Dimensionen eröffnet. Auch die immer mehr an Bedeutung gewinnenden organischen Materialien bilden ein zukunftssträchtiges und technologisch interessantes Forschungsgebiet. Hier wäre die Integration von organischen Leuchtdioden ein potentieller Forschungsansatz. Genauso gilt es die Stabilität und die Eigenschaften der Si(111):GaSe-Oberfläche gegenüber Abscheidung leitfähiger Oxide, wie z.B. ZnO als transparentes Kontaktmaterial zu untersuchen.

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zur Quasi-van der Waals-Epitaxie beschränken sich ausschließlich auf die Verwendung von Silizium (111)-Oberflächen als Substratmaterial. Nachdem für diese Oberfläche gezeigt werden konnte, dass das Konzept der Quasi-van der Waals-Epitaxie erfolgreich umgesetzt werden kann und sich hieraus vielversprechende weiterführende Perspektiven für die Forschung ableiten lassen, ist es nun auch denkbar, dieses Konzept auf die Passivierung von Silizium-Substraten in anderen Orientierungen, wie z.B. der technologisch bedeutenden (100)-Oberfläche auszudehnen. Hier müssen jedoch zunächst entsprechende Materialien gefunden werden, die je nach der Anzahl der freien Bindungen pro Silizium-Oberflächenatom der Substrat-Oberfläche eine chemische Passivierung der Oberfläche erlauben. Diese Systeme zu präparieren und hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften zu charakterisieren muss dann ähnlich erfolgen, wie für die Si(111):GaSe-Oberfläche in dieser Arbeit durchgeführt.

## Literaturverzeichnis

- [1] J.-I. Chikawa and J. Matsui, in *Handbook on Semiconductors*, edited by S. Mahajan (North Holland, Amsterdam, 1994), vol. 3a: Materials, Properties and Preparation, pp. 1–71.
- [2] S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology*, vol. 1 (Lattice Press, 1999), 2nd ed.
- [3] J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice, and Modeling* (Prentice Hall, 2001).
- [4] M. K. Weldon, K. T. Queeney, J. Eng Jr., K. Raghavachari, and Y. J. Chabal, *Surf. Sci.* **500**(1-3), 859 (2002).
- [5] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer Verlag, Heidelberg, 1993), 3rd ed.
- [6] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J. E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, X. Zhu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**(13), 1992 (1993).
- [7] M. A. Olmstead, R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev. B* **34**(8), 6041 (1986).
- [8] R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. Z. Bachrach, and J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **35**(8), 3945 (1987).
- [9] Z. Yu, J. Ramdani, J. Curless, C. Overgaard, J. Finder, R. Droopad, K. Eisenbeiser, J. Hallmark, W. Ooms, and V. Kaushik, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(4), 2139 (2000).
- [10] R. Droopad, Z. Y. Yu, H. Li, Y. Liang, C. Overgaard, A. Demkov, X. D. Zhang, K. Moore, K. Eisenbeiser, M. Hu, et al., *J. Cryst. Growth* **251**(1-4), 638 (2003).
- [11] M. J. Kelly, *Low-Dimensional Semiconductors: Materials, Physics, Technology, Devices*, Series on Semiconductor Science and Technology (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [12] C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum semiconductor structures* (Academic Press, Boston, 1991).
- [13] Y. I. Nissim and E. Rosencher, eds., *Heterostructures on Silicon: One Step Further with Silicon*, NATO ASI Series E: Applied Science - Vol. 160 (Kluwer, Dordrecht, 1989).
- [14] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**(2), 724 (1985).
- [15] W. Jaegermann, A. Klein, and C. Pettenkofer, in *Photoelectron spectroscopy of materials with low dimensional structure*, edited by H. Starnberg and H. P. Hughes (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000), pp. 317–402.
- [16] E. T. Yu, J. O. McCaldin, and T. C. McGill, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic Press, Boston, 1992), vol. 46, pp. 1–146.
- [17] J. H. van der Merwe, *J. Electron. Mater.* **20**(10), 793 (1991).
- [18] E. P. O'Reilly, *Semicond. Sci. Technol.* **4**(3), 121 (1989).
- [19] M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli, and G. Hollinger, *Appl. Phys. Lett.* **60**(18), 2249 (1992).
- [20] A. Franciosi and C. G. Van de Walle, *Surf. Sci. Rep.* **25**(1-4), 1 (1996).

- [21] A. Klein, *Electronic Properties of Thin Film Semiconductor Interfaces* (Habilitationsschrift, 2003).
- [22] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, Y. T., T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, et al., J. Cryst. Growth **190**, 820 (1998).
- [23] S. Nakamura, J. Cryst. Growth **201**, 290 (1999).
- [24] B. Beaumont, P. Vennéguès, and P. Gibart, Physica Status Solidi (b) **227**(1), 1 (2001).
- [25] D. Cherns, J. Phys.-Condes. Matter **12**(49), 10205 (2000).
- [26] J. Park, P. Grudowski, C. J. Eiting, and R. D. Dupuis, Appl. Phys. Lett. **73**(3), 333 (1998).
- [27] F. Levy, ed., *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures* (Vol. 1 - Vol. 8, D. Reidel, Dordrecht; Vol. 9 - , Kluwer, Dordrecht, 1977-2000).
- [28] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, Advances in Physics **18**(73), 193 (1969).
- [29] R. H. Friend and A. D. Yoffe, Advances in Physics **36**(1), 2 (1987).
- [30] R. Manzke and M. Skibowski, in *Electronic Structure of Solids*, edited by A. Goldmann (Springer-Verlag, Heidelberg, 1994), vol. 23b of *Landolt-Börnstein, New Series III*, pp. 84–182.
- [31] H. P. Hughes and H. I. Starnberg, eds., *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*, Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structure (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000).
- [32] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **8**(8), 3719 (1973).
- [33] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. F. J. Flipse, R. A. deGroot, and A. Wold, Phys. Rev. B **35**(12), 6195 (1987).
- [34] R. Coehoorn, C. Haas, and R. A. deGroot, Phys. Rev. B **35**(12), 6203 (1987).
- [35] A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Phys. Rev. B **64**(20), 205416 (2001).
- [36] M. Schlüter, Il Nuovo Cimento **13 B**(2), 313 (1973).
- [37] P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, R. F. Wallis, and M. Balkanski, Phys. Rev. B **48**(19), 14135 (1993).
- [38] E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, A. Balzarotti, and M. Piacentini, Il Nuovo Cimento **51 B**(1), 154 (1979).
- [39] R. Schlaf, N. R. Armstrong, B. A. Parkinson, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Surf. Sci. **385**(1), 1 (1997).
- [40] E. Schaar-Gabriel, *Elektronische Struktur und initiales Wachstum von Indiumselenidschichten* (Dissertation - Freie Universität Berlin, 1998).
- [41] M. L. Bortz, F. S. Ohuchi, and B. A. Parkinson, Surf. Sci. **223**(1-2), 285 (1989).
- [42] W. Jaegermann, C. Pettenkofer, and B. A. Parkinson, Phys. Rev. B **42**(12), 7487 (1990).
- [43] G. J. Hughes, A. McKinley, R. H. Williams, and I. T. McGovern, Journal of Physics C **15**, L159 (1982).
- [44] T. Löher, Y. Tamm, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Appl. Phys. Lett. **65**, 555 (1994).
- [45] T. Löher, Y. Tamm, C. Pettenkofer, M. Giersig, and W. Jaegermann, J. Cryst. Growth **146**(1-4), 408 (1995).
- [46] T. Löher, Y. Tamm, A. Klein, D. Su, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, J. Appl. Phys. **80**(10), 5718 (1996).
- [47] E. Wisotzki, A. Klein, and W. Jaegermann, Thin Solid Films **380**(1-2), 263 (2000).



- 
- [48] E. Wisotzki, *Quasi van der Waals-Epitaxie von II-VI Halbleitern auf Schichtgitterchalkogeniden und GaSe-terminierten Si(111)-Oberflächen* (Dissertation - Technische Universität Darmstadt, 2003).
- [49] E. Wisotzki, A. Klein, R. Fritsche, and W. Jaegermann (to be published).
- [50] K. Ueno, K. Sasaki, N. Takeda, K. Saiki, and A. Koma, Appl. Phys. Lett. **70**(9), 1104 (1997).
- [51] A. Koma, J. Cryst. Growth **201**, 236 (1999).
- [52] L. Jiang, W. Jaegermann, C. Pettenkofer, Y. Tamm, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima, Advanced Materials **9**(7), 578 (1997).
- [53] S. Gunst, A. Klein, W. Jaegermann, Y. Tamm, H.-J. Cragg, and H. Jungblut, Ionics **6**, 180 (2000).
- [54] S. Gunst, *Nanostrukturierung von Übergangsmetallchalkogeniden durch Interkalation und Deinterkalation* (Dissertation - Technische Universität Darmstadt, 2001).
- [55] A. Schellenberger, R. Schlaf, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Phys. Rev. B **45**(7), 3538 (1992).
- [56] H. I. Starnberg, H. E. Brauer, and H. P. Hughes, in *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*, edited by H. Hughes and H. Starnberg (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000), Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, pp. 41–98.
- [57] J. F. McGilp, Journal of Physics C **17**, 2249 (1984).
- [58] A. Klein, *Photoelektronenspektroskopie an Schichthalbleiter/Metall-Grenzflächen* (Dissertation - Universität Konstanz, 1994).
- [59] K. Y. Liu, K. Ueno, Y. Fujikawa, K. Saiki, and A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. **32**(3B), L434 (1993).
- [60] K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, and A. Koma, Appl. Phys. Lett. **56**(4), 327 (1990).
- [61] L. E. Rumaner, M. A. Olmstead, and F. S. Ohuchi, J. Vac. Sci. Technol. B **16**(3), 977 (1998).
- [62] N. Jedrecy, R. Pinchaux, and M. Eddrief, Phys. Rev. B **56**(19), 9583 (1997).
- [63] A. Koëbel, Y. Zheng, J.-F. Pétroff, J. C. Boulliard, B. Capelle, and M. Eddrief, Phys. Rev. B **56**(19), 12296 (1997).
- [64] L. E. Rumaner, J. L. Gray, and F. S. Ohuchi, J. Cryst. Growth **177**(1-2), 17 (1997).
- [65] C. Tatsuyama, H. Nishiwaki, K. Asai, K. K. Lim, T. Tambo, and H. Ueba, Appl. Surf. Sci. **117**, 523 (1997).
- [66] Z. R. Dai and F. S. Ohuchi, Appl. Phys. Lett. **73**(7), 966 (1998).
- [67] Z. R. Dai, S. R. Chegwidden, L. E. Rumaner, and F. S. Ohuchi, J. Appl. Phys. **85**(5), 2603 (1999).
- [68] R. Rudolph, *Quasi-van der Waals-Epitaxie von GaSe auf Si und GaAs: Struktur und elektronische Eigenschaften*. (Dissertation - Freie Universität Berlin, 1999).
- [69] R. Rudolph, Y. Tamm, C. Pettenkofer, A. Klein, and W. Jaegermann, Appl. Phys. Lett. **76**(9), 1101 (2000).
- [70] J. E. Palmer, T. Saitoh, T. Yodo, and M. Tamura, J. Appl. Phys. **74**(12), 7211 (1993).
- [71] K. Ueno, M. Sakurai, and A. Koma, J. Cryst. Growth **150**(1-4), 1180 (1995).
- [72] A. Koëbel, Y. Zheng, J.-F. Pétroff, M. Eddrief, V. Le Thanh, and C. A. Sébenne, J. Cryst. Growth **154**(3-4), 269 (1995).

- [73] H. Reqqass, J.-P. Lacharme, C. A. Sébenne, M. Eddrief, and V. Le Thanh, *Surf. Sci.* **333**, 464 (1995).
- [74] H. Reqqass, J.-P. Lacharme, M. Eddrief, C. A. Sébenne, V. Le Thanh, Y. Zheng, and J.-F. Pétrorff, *Appl. Surf. Sci.* **104**, 557 (1996).
- [75] H. Reqqass, J.-P. Lacharme, C. A. Sébenne, M. Eddrief, and V. Le Thanh, *Appl. Surf. Sci.* **92**, 357 (1996).
- [76] Y. Zheng, A. Koëbel, J.-F. Pétrorff, J. C. Boulliard, B. Capelle, and M. Eddrief, *J. Cryst. Growth* **162**(3-4), 135 (1996).
- [77] L. T. Vinh, M. Eddrief, J. E. Mahan, A. Vantomme, J. H. Song, and M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **81**(11), 7289 (1997).
- [78] S. Meng, B. R. Schroeder, and M. A. Olmstead, *Phys. Rev. B* **61**(11), 7215 (2000).
- [79] S. Meng, B. R. Schroeder, A. Bostwick, M. A. Olmstead, E. Rotenberg, and F. S. Ohuchi, *Phys. Rev. B* **64**(23), 235314 (2001).
- [80] A. Amokrane, C. A. Sébenne, A. C. Cricenti, C. Ottaviani, F. Proix, and M. Eddrief, *Appl. Surf. Sci.* **123/124**(1-4), 619 (1998).
- [81] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Appl. Surf. Sci.* **166**(1-4), 437 (2000).
- [82] W. Jaegermann, R. Rudolph, A. Klein, and C. Pettenkofer, *Thin Solid Films* **380**(1-2), 276 (2000).
- [83] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Appl. Surf. Sci.* **167**(1-2), 122 (2000).
- [84] K. Amimer, M. Eddrief, and C. A. Sébenne, *J. Cryst. Growth* **217**(4), 371 (2000).
- [85] J. E. Palmer, T. Saitoh, T. Yodo, and M. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* **32**(8B), L1126 (1993).
- [86] J. E. Palmer, T. Saitoh, T. Yodo, and M. Tamura, *J. Cryst. Growth* **150**(1-4), 685 (1995).
- [87] T. Löher and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(9A-B), L1062 (1998).
- [88] T. Löher, K. Ueno, and A. Koma, *Appl. Surf. Sci.* **132**, 334 (1998).
- [89] B. Ullrich, A. Koma, T. Löher, and T. Kobayashi, *Solid State Commun.* **107**(5), 209 (1998).
- [90] K. Ueno, K. Saiki, and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **40**(3B), 1888 (2001).
- [91] K. Ueno, H. Shirota, T. Kawamura, T. Shimada, K. Saiki, and A. Koma, *Appl. Surf. Sci.* **190**(1-4), 485 (2002).
- [92] R. Hunger, C. Pettenkofer, and R. Scheer, *J. Appl. Phys.* **91**(10), 6560 (2002).
- [93] S. Odasso, L. Seehofer, and R. L. Johnson, *Appl. Surf. Sci.* **137**(1-4), 71 (1999).
- [94] C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**(1-3), 309 (1999).
- [95] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, J.-T. Zettler, and A. Röseler, *Surf. Sci.* **388**(1-3), 15 (1997).
- [96] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**(3), 1502 (1985).
- [97] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**(2-3), 367 (1985).

- [98] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Science* **234**(4774), 304 (1986).
- [99] C. J. Karlsson, E. Landemark, Y.-C. Chao, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **50**(8), 5767 (1994).
- [100] G. L. Lay, M. Göthelid, T. M. Grehk, M. Björkquist, U. O. Karlsson, and V. Y. Aristov, *Phys. Rev. B* **50**(19), 14277 (1994).
- [101] J. J. Paggel, W. Theis, K. Horn, C. Jung, C. Hellwig, and H. Petersen, *Phys. Rev. B* **50**(24), 18686 (1994).
- [102] M. D. Pashley, *Phys. Rev. B* **40**(15), 10481 (1989).
- [103] H. Schaumburg, *Halbleiter* (Teubner, Stuttgart, 1991).
- [104] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981), 2nd ed.
- [105] W. Bludau, *Halbleiter-Optoelektronik* (Hanser, München, 1995).
- [106] S. Wang, *Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics* (Prentice-Hall, London, 1989).
- [107] R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [108] F. Capasso and G. Margaritondo, eds., *Heterojunction Band Discontinuities* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [109] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, 1996), 1st ed.
- [110] W. Mönch, *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces* (Springer Verlag, Heidelberg, 2004), 1st ed.
- [111] W. Ranke, *Phys. Rev. B* **27**(12), 7807 (1983).
- [112] W. Ranke and Y. R. Xing, *Phys. Rev. B* **31**(4), 2246 (1985).
- [113] F. Braun, *Annalen der Physik und Chemie* **153**, 556 (1874).
- [114] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik* **113**, 367 (1939).
- [115] J. Bardeen, *Physical Review* **71**(10), 717 (1947).
- [116] V. Heine, *Physical Review* **138**(6A), 1689 (1965).
- [117] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **52**(6), 465 (1984).
- [118] S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **15**(4), 2154 (1977).
- [119] P. N. First, J. A. Strosio, R. A. Dragoset, D. T. Pierce, and R. J. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **63**(13), 1416 (1989).
- [120] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(5), 1422 (1979).
- [121] W. E. Spicer, Z. Lilientalweber, E. Weber, N. Newman, T. Kendelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano, and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**(4), 1245 (1988).
- [122] R. L. Anderson, *Solid-State Electronics* **5**(SEP-O), 341 (1962).
- [123] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **30**(8), 4874 (1984).
- [124] M. Cardona and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **35**(12), 6182 (1987).
- [125] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**(4), 1231 (1985).
- [126] W. A. Harrison and J. Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**(4), 1068 (1986).
- [127] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Phys. Rev. B* **41**(5), 2832 (1990).

- [128] R. T. Tung, Phys. Rev. Lett. **52**(6), 461 (1984).
- [129] R. T. Tung, F. J. Levi, J. P. Sullivan, and F. Schrey, Phys. Rev. Lett. **66**(1), 72 (1991).
- [130] R. T. Tung, J. Vac. Sci. Technol. B **11**(4), 1546 (1993).
- [131] G. Margaritondo, Rep. Prog. Phys. **62**(5), 765 (1999).
- [132] M. Cantile, L. Sorba, S. Yildirim, P. Faraci, G. Biasiol, A. Franciosi, T. J. Miller, and M. I. Nathan, Appl. Phys. Lett. **64**(8), 988 (1994).
- [133] M. Cantile, L. Sorba, P. Faraci, S. Yildirim, G. Biasiol, G. Bratina, A. Franciosi, T. J. Miller, M. I. Nathan, and L. Tapfer, J. Vac. Sci. Technol. B **12**(4), 2653 (1994).
- [134] I. M. Vitomirov, A. Raisanen, L. J. Brillson, P. D. Kirchner, G. D. Pettit, and J. M. Woodall, J. Electron. Mater. **22**(3), 309 (1993).
- [135] I. M. Vitomirov, A. Raisanen, S. Chang, R. E. Viturro, L. J. Brillson, D. F. Rioux, P. D. Kirchner, G. D. Pettit, and J. M. Woodall, J. Electron. Mater. **22**(1), 111 (1993).
- [136] C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, Surf. Sci. **435**, 585 (1999).
- [137] V. G. Lifshits, A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Phase on Silicon - Preparation, Structures and Properties* (John Wiley & Sons, Chichester, 1994).
- [138] M. D. Pashley, K. W. Haberern, and W. Friday, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 488 (1988).
- [139] J. Viernow, J. L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. M. Leibsle, F. K. Men, and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. **72**(8), 948 (1998).
- [140] J. L. Lin, D. Y. Petrovykh, J. Viernow, F. K. Men, D. J. Seo, and F. J. Himpsel, J. Appl. Phys. **84**(1), 255 (1998).
- [141] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy* (Springer, Berlin, 1996), 2nd ed.
- [142] R. Glang, in *Handbook of thin film technology*, edited by L. I. Maissel and R. Glang (McGraw-Hill, New York, 1983).
- [143] T. B. Massalski, in *Phase Diagrams of Binary Alloys - Second Edition*, edited by H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak (1996).
- [144] M. Winter, *Webelements - the periodic table on the world wide web*, url: <http://www.webelements.com/> (1993-2003).
- [145] A. Ludviksson, L. E. Rumaner, J. W. Rogers, and F. S. Ohuchi, J. Cryst. Growth **151**(1-2), 114 (1995).
- [146] A. Goldmann and E.-E. Koch, in *Band structure and core levels of tetrahedrally-bonded semiconductors*, edited by T. C. Chiang and F. J. Himpsel (Springer-Verlag, Heidelberg, 1989), vol. 23A of *Landolt-Börnstein, New Series III*, pp. 1-112.
- [147] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1983).
- [148] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy*, Springer series in Solid-State Sciences (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [149] M. Cardona and L. Ley, eds., *Photoemission in Solids I*, Topics in Applied Physics (Springer Verlag, Berlin, 1978).
- [150] M. Cardona and L. Ley, eds., *Photoemission in Solids II*, Topics in Applied Physics (Springer Verlag, Berlin, 1979).
- [151] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques in Surface Science* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994), 2nd ed.
- [152] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie, Weinheim, 1985).

- 
- [153] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer, Berlin, 1995), 3rd ed.
- [154] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [155] J. Fritsche, *Halbleitergrenzflächen polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen: Charakterisierung und Modifizierung elektronischer Eigenschaften* (Dissertation - Technische Universität Darmstadt, 2003).
- [156] W. Eberhardt, ed., *Applications of Synchrotron Radiation*, vol. 35 of *Springer Series on Surface Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [157] P. Hoffmann, *CRG-Review - For Evaluation of the Research with Synchrotron Radiation at the Undulator Beamline U49/2-PGM2 of the BTU Cottbus*, Tech. Rep., BTU Cottbus (2003).
- [158] T. N. Rhodin and J. W. Gadzuk, in *The Nature of the Surface Chemical Bond*, edited by T. N. Rhodin and G. Ertl (North-Holland, Amsterdam, 1979), pp. 113–273.
- [159] F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak, *Phys. Rev. B* **28**(12), 7014 (1983).
- [160] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk, and E. A. Kraut, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**(3), 835 (1985).
- [161] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974).
- [162] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Series in Surface Science (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [163] E. A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35**(4), 1306 (1964).
- [164] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**(1), 57 (1982).
- [165] G. Binnig and H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta* **55**(6), 726 (1982).
- [166] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**(2), 178 (1982).
- [167] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**(9), 930 (1986).
- [168] R. Wiesendanger and H. J. Güntherodt, eds., *Scanning Tunneling Microscopy*, vol. I-III (Springer-Verlag, Berlin, 1996), 2nd ed.
- [169] S. N. Magonov and M. H. Whangbo, eds., *Surface Analysis with STM and AFM* (Verlag-Chemie, Weinheim, 1996).
- [170] M. Y. Lai and Y. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **81**(1), 164 (1998).
- [171] M. Y. Lai and Y. L. Wang, *Phys. Rev. B* **60**(3), 1764 (1999).
- [172] M. Otsuka and T. Ichikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**(8), 1103 (1985).
- [173] S.-F. Tsay, M.-H. Tsai, M. Y. Lai, and Y. L. Wang, *Phys. Rev. B* **61**(4), 2699 (2000).
- [174] M. Y. Lai and Y. L. Wang, *Phys. Rev. B* **61**(19), 12608 (2000).
- [175] D. M. Chen, J. A. Golovchenko, P. Bedrossian, and K. Mortensen, *Phys. Rev. Lett.* **61**(25), 2867 (1988).
- [176] C. J. Karlsson, E. Landemark, L. S. O. Johansson, U. O. Karlsson, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **41**(3), 1521 (1990).
- [177] P. Althainz, U. Myler, and K. Jacobi, *Phys. Rev. B* **41**(5), 2849 (1990).
- [178] P. Althainz, U. Myler, and K. Jacobi, *Phys. Rev. B* **43**(17), 14157 (1991).
- [179] W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **31**(4), 2121 (1985).
- [180] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein, W. Jaegermann, S. Meng, B. R. Schroeder, and M. A. Olmstead (to be published).
- [181] J. J. Yeh and I. Lindau, in *Atomic Data and Nuclear Data tables* (Academic Press, Inc., 1985), vol. 32, pp. 1–155.

- [182] R. D. Bringans and M. A. Olmstead, Phys. Rev. B **39**(15), 12985 (1989).
- [183] R. D. Bringans and M. A. Olmstead, J. Vac. Sci. Technol. B **7**(5), 1232 (1989).
- [184] B. N. Dev, T. Thundat, and W. M. Gibson, J. Vac. Sci. Technol. A **3**(3), 946 (1985).
- [185] L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, 1960), 3rd ed.
- [186] T. Weser, A. Bogen, B. Konrad, R. D. Schnell, C. A. Schug, and W. Steinmann, in *Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, Stockholm, Sweden, 1986*, edited by O. Engström (World Scientific, Singapore, 1987), pp. 97–100.
- [187] C. Maierhofer, S. Kulkarni, M. Alonso, T. Reich, and K. Horn, J. Vac. Sci. Technol. B **9**(4), 2238 (1991).
- [188] A. D. Katnani and G. Margaritondo, Phys. Rev. B **28**(4), 1944 (1983).
- [189] A. D. Katnani, N. G. Stoffel, R. R. Daniels, T. X. Zhao, and G. Margaritondo, J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films **1**(2), 692 (1983).
- [190] M. Kundu, S. Mahamuni, S. Gokhale, and S. K. Kulkarni, Appl. Surf. Sci. **68**(1), 95 (1993).
- [191] W. Mönch, J. Appl. Phys. **80**(9), 5076 (1996).
- [192] W. Mönch, Appl. Phys. Lett. **72**(15), 1899 (1998).
- [193] J. J. Yeh, J. Hwang, K. Bertness, D. J. Friedman, R. Cao, and I. Lindau, Phys. Rev. Lett. **70**(24), 3768 (1993).
- [194] S. L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl, A. M. Shikin, and V. K. Adamchuk, Phys. Rev. B **44**(16), 8850 (1991).
- [195] K. Pedersen, T. B. Kristensen, T. G. Pedersen, T. Jensen, P. Morgen, Z. S. Li, and S. V. Hoffmann, Surf. Sci. **523**(1-2), 21 (2003).
- [196] C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, Phys. Rev. B **57**(11), 6258 (1998).
- [197] A. R. Miedema, P. F. de Chatel, and F. R. de Boer, Physica B: Condes. Matter **100**(1), 1 (1980).
- [198] L. J. Brillson, Phys. Rev. Lett. **40**(6), 260 (1978).
- [199] T. P. Chen, T. C. Lee, C. C. Ling, C. D. Beling, and S. Fung, Solid-State Electronics **36**(7), 949 (1993).
- [200] G. Rossi and I. Lindau, Phys. Rev. B **28**(6), 3597 (1983).
- [201] G. Rossi, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films **1**(2), 987 (1983).
- [202] M. O. Aboelfotoh, A. Cros, B. G. Svensson, and K. N. Tu, Phys. Rev. B **41**(14), 9819 (1990).
- [203] M. O. Aboelfotoh and B. G. Svensson, Semicond. Sci. Technol. **6**(7), 647 (1991).
- [204] D. D. Chambliss and T. N. Rhodin, Phys. Rev. B **42**(3), 1674 (1990).
- [205] H. J. Neff, I. Matsuda, M. Hengsberger, F. Baumberger, T. Greber, and J. Osterwalder, Phys. Rev. B **64**(23), 235415 (2001).
- [206] M. De Santis, M. Muntwiler, J. Osterwalder, G. Rossi, F. Sirotti, A. Stuck, and L. Schlapbach, Surf. Sci. **477**(2-3), 179 (2001).
- [207] F. J. Walker, E. D. Specht, and R. A. McKee, Phys. Rev. Lett. **67**(20), 2818 (1991).
- [208] K. Pedersen, T. B. Kristensen, T. G. Pederser, P. Morgen, Z. S. Li, and S. V. Hoffman, Phys. Rev. B **66**(15), 153406 (2002).
- [209] A. Goldmann, in *Noble Metals, Noble Metal Halides and Nonmagnetic Transition Metals Data*, edited by A. Goldmann (Springer-Verlag, Heidelberg, 2003), vol. 23C1 of *Landolt-Börnstein, New Series III*, pp. 1–83.

- [210] J. Kraft, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Phys. Rev. B **55**(8), 5384 (1997).
- [211] T. Uchihashi and U. Ramsperger, Appl. Phys. Lett. **80**(22), 4169 (2002).
- [212] F. P. Leisenberger, H. Öfner, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Surf. Sci. **383**(1), 25 (1997).
- [213] H. Öfner, S. L. Surnev, Y. Shapira, and F. P. Netzer, Phys. Rev. B **48**(15), 10940 (1993).
- [214] J. Nogami, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **34**(2), 669 (1986).
- [215] D. Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, J. Appl. Phys. **57**(10), 4761 (1985).
- [216] S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori, and D. Yoshimura, J. Phys. Chem. Solids **64**(12), 2357 (2003).
- [217] J. P. Sullivan, R. T. Tung, D. J. Eaglesham, F. Schrey, and W. R. Graham, J. Vac. Sci. Technol. B **11**(4), 1564 (1993).
- [218] M. Alonso, R. Cimino, and K. Horn, Phys. Rev. Lett. **64**(16), 1947 (1990).
- [219] R. Schlaf, A. Klein, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Phys. Rev. B **48**(19), 14242 (1993).
- [220] J. Y. F. Tang and L. Freeouf, J. Vac. Sci. Technol. B **2**(3), 459 (1984).
- [221] K. E. Miyano, D. M. King, C. J. Spindt, T. Kendelewicz, R. Cao, Z. Yu, I. Lindau, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **43**(14), 11806 (1991).
- [222] A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, M. C. Lux-Steiner, and E. Bucher, Surf. Sci. **321**(1-2), 19 (1994).





## Worte des Dankes

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen Menschen bedanken, die zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei:

Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Möglichkeit, diese Dissertation unter hervorragenden Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Die freie Hand, die er mir bei der Planung und der Durchführung der Experimente ließ, habe ich als sehr fruchtbare Arbeitsgrundlage empfunden. Desweiteren möchte ich ihm dafür danken, dass er mir in jeder Lebenssituation über die fachliche Unterstützung hinaus konsequent zur Seite gestanden hat.

Herrn PD Dr. Andreas Klein für seine ausgezeichnete fachliche Betreuung, sein Engagement und seine Diskussionsbereitschaft. Ebenso danke ich ihm für seine permanente private Hilfsbereitschaft, die ich sehr zu schätzen weiß.

Herrn Bengt Jaeckel für seine Unterstützung und Kooperation, insbesondere bei den Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop sowie den zahlreichen Messzeiten an der Synchrotron-Strahlungsquelle BESSY II in Berlin.

Den Herren Thomas Schulmeyer, Dr. Andreas Thißen, Dr. Elmar Wisotzki, Dr. Ralf Hunger und nochmals PD Dr. Andreas Klein für ihre Hilfe bei den gemeinsamen Messzeiten am Synchrotron.

Allen jetzigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung an der TU Darmstadt für so manche konstruktive Diskussion, die technische Unterstützung beim Aufbau der Experimente, die Hilfestellung bei den Problemen mit den Vakuumanlagen und das hervorragende Arbeitsklima, aber auch für die zahlreichen frohen Stunden und erlebnisreichen Ausflüge.

Meinen Eltern, die mir das Studium überhaupt erst ermöglicht haben, meinem Bruder, meiner Schwester und deren Familien für die Geborgenheit und ihren Beistand, den sie mir immer gegeben haben sowie für ihre Hilfe bei der Fehlersuche.

Von ganzem Herzen meiner Freundin Andrea für die liebevolle Unterstützung, vor allem aber für das große Verständnis sowie die stetige Rücksichtnahme und die damit verbundene Ruhe während der Zeit des Schreibens.



# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Veröffentlichungen

- R. Fritsche, B. Jaeckel, A. Klein and W. Jaegermann, *High-resolution photoemission study of the Si(111)/Au interface and its modification by a GaSe van der Waals termination layer*, Applied Surface Science, 234 (1-4), 321-327 (2004)
- R. Fritsche, B. Jaeckel, T. Schulmeyer, A. Klein and W. Jaegermann, *High-resolution photoelectron spectra of the Si(111):GaSe van der Waals surface termination prepared by a single step process*, Bessy Annual Report, 159-161 (2002)
- R. Fritsche, E. Wisotzki, A. B. M. O. Islam, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C. Pettenkofer, *Preparation of a Si(111) Ga-Se van der Waals Surface Termination by Selenization of a Monolayer Ga on Si (111)*, Surface Science 515 (2-3), 296-304 (2002)
- R. Fritsche, E. Wisotzki, A. B. M. O. Islam, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C. Pettenkofer, *Electronic passivation of Si(111) by GaSe half-sheet termination*, Applied Physics Letters 80 (8), 1388-1390 (2002)
- H. Hoche, H. Scheerer, R. Fritsche, A. Thissen, S. Flege, E. Broszeit, C. Berger, H. M. Ortner, and W. Jaegermann, *Investigating the influence of the sputter etching process on the properties of PVD-CrN coatings on magnesium die cast alloy AZ91hp*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 33 (3), 132-141 (2002)
- R. Fritsche, E. Wisotzki, A. B. M. O. Islam, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C. Pettenkofer, *High-resolution photoelectron spectra of Si(111) terminated by a GaSe van der Waals layer*, Bessy Annual Report, 99-100 (2001)

## Konferenzbeiträge

Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik, Regensburg, 2004:

Early stages of the formation of Si(111):GaSe van der Waals surface termination

*B. Jaeckel, R. Fritsche, A. Klein and W. Jaegermann*

22<sup>nd</sup> BESSY - User Meeting, Berlin, 2003:

Modification of Si(111) interfaces by a GaSe van der Waals termination layer

*R. Fritsche, B. Jaeckel, A. Klein, W. Jaegermann*

9<sup>th</sup> International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Madrid, 2003:

Surface and interface properties of GaSe half-sheet terminated Si(111)

*R. Fritsche, B. Jaeckel, T. Schulmeyer, A. Klein and W. Jaegermann*

Investigations of GaSe half-sheet terminated Si(111) surfaces with scanning probe techniques

*B. Jaeckel, R. Fritsche, A. Thissen, A. Klein and W. Jaegermann*

Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik, Dresden, 2003:

Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von GaSe terminiertem Si(111)

*R. Fritsche, B. Jaeckel, T. Schulmeyer, A. Klein and W. Jaegermann*

21<sup>st</sup> BESSY - User Meeting, Berlin, 2002:

Growth and Electronic Properties of Si(111):GaSe van der Waals Surface Termination

*R. Fritsche, B. Jaeckel, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann*

European Materials Research Society, Strassburg, 2002:

Electronic structure of low-dimensional van der Waals-epitaxy films

*A. Klein, R. Rudolph, S. Tiefenbacher, C. Pettenkofer, R. Fritsche, E. Wisotzki and W. Jaegermann*

Nato Advanced Study Institute: Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies, Kaunas - Lithuania, 2001:

Electronic passivation of Si(111) by Ga-Se half-sheet termination

*R. Fritsche, E. Wisotzki, A. Thissen, A. B. M. O. Islam, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C. Pettenkofer*

2<sup>nd</sup> International Symposium on Semiconductor Surface Passivation, Ustron - Poland, 2001:

Surface termination of Si by layered semiconductors

*A. B. M. O. Islam, R. Fritsche, A. Klein, and W. Jaegermann*

20<sup>th</sup> BESSY - User Meeting, Berlin, 2001:

Passivation of Si(111) by a GaSe van der Waals layer

*R. Fritsche, E. Wisotzki, A. Thissen, A. B. M. O. Islam, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C. Pettenkofer*

Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik, Hamburg, 2001:

Electronic structure of GaSe passivated Si(111) surfaces

*R. Rudolph, C. Pettenkofer, M. Olmstead, R. Fritsche, A. Klein and W. Jaegermann*

# Lebenslauf - Rainer Fritsche

## ***Persönliche Daten***

Geburtsdatum: 16. Juni 1973  
Geburtsort: Wiesbaden  
E-Mail: rainer.fritsche@gmx.de

## ***Schulausbildung***

1979 - 1983 Walluftalschule - Grundschule in Niederwalluf  
1983 - 1990 Gutenbergschule - Gymnasium in Eltville  
1990 - 1993 Carl-von-Ossietzky-Schule - Oberstufengymnasium in Wiesbaden

## ***Studium***

10 / 1994 - 09 / 1996 Grundstudium der Materialwissenschaft:  
Technische Universität Darmstadt  
10 / 1996 - 08 / 1999 Hauptstudium der Materialwissenschaft:  
Technischen Universität Darmstadt  
09 / 1997 - 06 / 1998 University of Bath, UK  
09 / 1999 - 02 / 2000 Diplomarbeit: Institut für Materialwissenschaft  
Fachgebiet Oberflächenforschung, Prof. W. Jaegermann  
Thema: "Herstellung und Charakterisierung von  
Fulleren/Halbleiter-Heterostrukturen"  
02 / 2000 Studienabschluss: Diplom-Ingenieur Materialwissenschaft

## ***Berufliche Tätigkeit***

04 / 2000 - 12 / 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität  
Darmstadt, Institut für Materialwissenschaft  
Fachgebiet Oberflächenforschung, Prof. W. Jaegermann  
01 / 2004 - 10 / 2004 Promotion zum Dr.-Ing. Materialwissenschaft  
seit 11 / 2004 Infineon Technologies AG - Regensburg  
Gesamtprozessingenieur für Technologietransfers

## ***Weitere Tätigkeiten***

09 / 1993 - 11 / 1994 Zivildienst: Gemeinnütziger Verein für Behindertenhilfe Wiesbaden  
Werkstätten für Behinderte Wiesbaden-Rheingau-Taunus  
02 / 1997 - 04 / 1997 Industriepraktikum: Schott Glaswerke Mainz  
Schmelzlabor für Technische Gläser  
06 / 1998 - 03 / 2000 Intervet International GmbH  
Netzwerkadministration und Benutzerbetreuung



Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 17. August 2004

